

# 陰極化耐性を有する酸化イリジウム系不溶性アノードの開発

著者	森 直樹
発行年	2013
学位授与年度	平成25年度
学位授与番号	17104甲工第370号
URL	<a href="http://hdl.handle.net/10228/5287">http://hdl.handle.net/10228/5287</a>

# 陰極化耐性を有する酸化イリジウム系 不溶性アノードの開発

九州工業大学先端機能システム工学専攻博士後期課程  
森 直樹

## 目次

### 第一章 諸論

#### 第一節 研究の背景

##### 1.1 不溶性アノードの開発

##### 1.2 塩素発生用アノード

##### 1.3 酸素発生用アノード

##### 1.4 酸化イリジウム系触媒被覆チタン電極

##### 1.5 電気亜鉛めっきラインにおける酸化イリジウム系不溶性アノードの異常劣化

#### 第二節 現状と課題

#### 第三節 本論文の構成

#### 参考文献

### 第二章 周期的な陰極化による酸化イリジウム系アノードの劣化

#### 第一節 緒言

#### 第二節 実験方法

##### 2.1 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 電極の作製方法

##### 2.2 電極の耐久試験

##### 2.3 電極の観察

#### 第三節 結果と考察

##### 3.1 触媒中に含まれる酸化タンタルが与える陰極化による触媒劣化への影響

##### 3.2 PR 電解後の電極の変化

##### 3.3 PR 電解またはアノード電解での電極劣化の比較

#### 第四節 結言

#### 参考文献

### 第三章 カソード電解での電極劣化

#### 第一節 緒言

#### 第二節 実験方法

## 2.1 IrO<sub>2</sub>/Ti 電極の作製

## 2.2 電気化学測定

## 2.3 電極の観察

### 第三節 結果と考察

#### 3.1 カソード電解が与える PR 電解での電極劣化への影響

#### 3.2 アノード電解またはカソード電解での電極劣化の比較

#### 3.3 カソード電解での電極劣化の原因となる電極反応の解析

### 第四節 結言

### 参考文献

## 第四章 電解パターンでの電極の劣化

### 第一節緒言

### 第二節実験方法

## 2.1 IrO<sub>2</sub>/Ti 電極の作製

## 2.2 電気化学測定

## 2.3 定電流電解

### 第三節 結果と考察

#### 3.1 アノード電解とカソード電解で構成される電解パターンが与える電極劣化への影響

#### 3.2 電解パターンによる劣化に与えるカソード反応の解析

#### 3.3 電解パターンによる劣化に与えるアノード反応の解析

### 第四節 結言

### 参考文献

## 第五章 電解条件の陰極化による劣化への影響

### 第一節緒言

### 第二節実験方法

## 2.1 IrO<sub>2</sub>/Ti 電極の作製

## 2.2 電気化学測定

## 2.3 定電流電解

### 第三節 結果と考察

#### 3.1 カソード電流密度が与える電解パターンによる電極劣化への影響

#### 3.2 酸素発生反応が与える陰極化による電極劣化への影響

#### 3.3 水素発生反応が与える陰極化による電極劣化への影響

### 第四節 結言

### 参考文献

## 第六章 サイクリックボルタンメトリによる電解後の酸化イリジウムの評価

### 第一節 緒言

### 第二節 実験方法

#### 2.1 $\text{IrO}_2/\text{Ti}$ 電極の作製

#### 2.2 定電流電解

#### 2.3 電気化学測定

### 第三節 結果と考察

### 第四節 結言

### 参考文献

## 第七章 チタン基板の陽極酸化による電極の耐久性の向上

### 第一節 緒言

### 第二節 実験方法

#### 2.1 チタン基板の陽極酸化

#### 2.2 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 電極の作製

#### 2.3 電極の寿命試験

#### 2.4 基板と電極の観察

### 第三章 結果と考察

#### 3.1 電極寿命

#### 3.2 陽極酸化

### 3.3 触媒の構造

### 3.4 触媒の構造と電極寿命の関係

### 3.5 塗布液中への界面活性剤の添加が及ぼす電極寿命への影響

### 3.6 界面活性剤の添加が及ぼす触媒層の構造への影響

### 3.7 界面活性剤の添加による電極寿命の悪化への検討

### 3.8 触媒層中の界面活性剤の除去

## 第四章 結言

## 参考文献

## 第八章 総括

## 第一章 諸論

### 第1節 研究の背景

#### 1.1 不溶性アノードの開発

地球上に存在する無機化合物の多くは、地球誕生後の長い年月を経て、ギブスエネルギーが最も安定な化合物として、酸化物、炭酸塩や硫酸塩などとして存在している。一方、人類の活動を維持するために、生成ギブスエネルギー変化が負の反応を利用して、必要な物質を合成していることも多い。その事例の一つが電解工業である。電解はギブスエネルギー変化が正の化学反応を、電気エネルギーを加えることにより引き起こし、多くの金属や化合物を生産する技術として利用されている。

電解工業では製品となる物質を合成するため、電気化学反応を起こさせる様々な電極が利用されている。これらの電極は電気化学的に活性な電極と不活性な電極に大別される。電気化学的な活性電極には、めっき工業等などのように電解により消耗する金属イオンをアノード反応により供給するタイプや、アルミニウム精錬における黒鉛電極のように副反応により消耗するタイプがある<sup>1)</sup>。一方、不活性電極は、製品となる生成物に不純物を混入させない目的で利用されることが多い。例えば、白金などの貴金属は電気化学反応が起こっても、それ自身は反応することがないことから、代表的な不活性な電極として利用された事例が多い<sup>2)</sup>。しかし、工業的にはコストを考慮する必要があるため、安価な黒鉛<sup>3-6)</sup>や鉛合金<sup>7,8)</sup>が不溶性のアノード材料として利用されてきた。

一方、実際の操業現場では、電圧あるいは電流が安定した電解が求められることから、電極間距離の変化しない寸法が安定した電極、すなわち消耗しない電極が求められることが、製品の高度化に伴い多くなった。典型的な事例は、食塩電解におけるアノードである。食塩電解では、水素発生が起こるカソード側で水酸化ナトリウムが生成し、アノードでは塩素が発生する<sup>3,9,10)</sup>。古くはアノード材料として黒鉛が使用されていた<sup>3-6)</sup>。しかし、塩素発生用のアノードとして黒鉛を使用すると、黒鉛の消耗による極間距離の増大<sup>2,11)</sup>、黒鉛微粉末による隔膜の目詰まり<sup>2,11)</sup>、黒鉛製造時に使用された有機物による陰極液の着色<sup>12)</sup>といった問題が生じる。特に、アルカリ金属塩化物水溶液の場合、溶存塩素の加水分解で生成した次亜塩素酸の増加によって徐々に酸化され、物理的崩壊(脱粒)をともなって消耗が激し

くなる<sup>3,13,14</sup>。また、わずかに併発する酸素反応の過程で生成する吸着酸素が黒鉛を酸化し、黒鉛電極を消耗させる<sup>1,15</sup>。そのため、次亜塩素酸や吸着酸素による黒鉛電極の酸化を抑制するためには、塩素電極反応を優先させる手立てが必要となり、具体的には酸性で高濃度の NaCl 水溶液の陽極室への供給が必要であった。これらの問題を解決したのが、塩素や酸素が発生する反応においても、電極材料が変質しない不溶性アノード（DSA®: Dimensional Stable Anode）である。

## 1.2 塩素発生用アノード

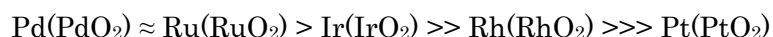
食塩電解における塩素発生用アノードは、通常、チタン基体に白金族の金属や酸化被膜コーティングを施した触媒電極である。その一例として、Pt<sup>1,2,16-18</sup>や Pt-Ir<sup>1,2,16,17</sup>などの貴金属やその合金、PdO<sup>2,16</sup>や(Ru-Sn)-O<sup>19-21</sup>などの貴金属酸化物が挙げられ、その一部は工業的にも利用された。最も工業的に重要であり、現在も使用されている不溶性アノードは、イタリアの De Nora が中心となって発明し、アメリカの Diamond Shamrock 社とオランダの Dr. Beer が協力して工業化に成功した(Ru-Ti)-O 系の複合酸化物電極<sup>22,23</sup>である。この不溶性アノードは従来の黒鉛電極に比べ、塩素過電圧が低く耐久性が向上したため<sup>3,24</sup>、塩素発生に対する陽極は黒鉛に代わって不溶性アノードに置き換えられ、現在に至っている<sup>25-27</sup>。

前述した黒鉛アノードを使用する場合に存在していた問題は、不溶性アノードを使用することで大きく改善した。まず、チタンは水溶液中で緻密な酸化被膜を形成して不動態化し、優れた耐食性を示すことが pH-電位図からもわかる<sup>28</sup>。さらに、Dr. Beer らは後述するルテニウムなどの貴金属塩化物とチタン化合物の混合溶液をチタン下地表面に塗布、乾燥、焼成して TiO<sub>2</sub> と RuO<sub>2</sub> の混合酸化物被覆層を作製した<sup>22,23</sup>。このように作製された不溶性アノードは、チタン基体が高い耐食性を示すことから、極間距離が安定し、電極の消耗に伴う電極の移動というプロセスを省く<sup>11</sup>ことができるメリットを有する。また、RuO<sub>2</sub> は黒鉛よりも塩素発生に対して著しく低い過電圧を示す<sup>3,24</sup>。そのため、電解電圧を低くでき、電解工業におけるコスト面の課題である省エネルギーを実証した。次亜塩素酸に対する耐食性に関しては、被覆層の触媒を調整することで高い耐久性を示すことができ、次亜塩素酸ナトリウムや塩素酸ナトリウムの電解製造、海水電解のような塩化アルカリ水溶液



条件下でも用いられている<sup>29,30)</sup>。

黒鉛電極から不溶性アノードへ転換される中で、チタン基体の被覆に用いるための、塩素発生に対して高い活性と選択性を持つ触媒が探索された。まず白金金属が有望視された。これは、白金の持つ優れた耐食性と酸素発生過電圧が低いことによる<sup>2)</sup>。しかし、電解初期では低い塩素発生過電圧を示すものの次第に上昇する欠点を有していた。この原因は電解によって高次の酸化層が表面に厚く成長し、その酸化層表面で塩素が発生するためであることが証明されている<sup>1)</sup>。他の白金族金属も同様の性質を示すが、それぞれの酸化物の塩素発生に対する触媒能<sup>1)</sup>を以下に示す。



すなわち、白金が最も高い塩素発生過電圧を示す。塩素が電解時に成長する酸化物上で発生することから、電解によって生成する酸化層を利用するのではなく、これらの白金族の酸化物でチタン基体を被覆する方法が進んだ。その際に、価格が低く<sup>1,30)</sup>塩素過電圧も小さい  $\text{RuO}_2$  が注目され、さらに均一な被膜の作製と、被膜と下地の密着を向上させて耐久性を高めるために  $\text{TiO}_2$  を加えた<sup>31,32)</sup>酸化ルテニウム系不溶性アノードが開発された。

黒鉛電極から不溶性アノードへの転換によって隔膜寿命と陽極寿命が延び、さらに材料が黒鉛からチタンに変わることによってアノードの加工性が向上したため<sup>33)</sup>、ガス抜けと電解液の循環の工夫が可能となった<sup>34,35)</sup>。その結果、電解槽技術も大きく発展し、種々の高電密、高電流の電槽を産み出し、極間距離の一定化、陽極組み作業の容易さ、隔膜寿命の長期化により、学術的にも立証された高効率の電解層工学の発展が実現された<sup>11)</sup>。

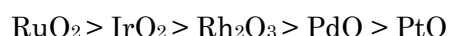
### 1.3 酸素発生用アノード

一方、もう一つの工業電解に使用される不溶性アノードの代表例は、酸素発生に用いる電極である。この電極の性質は、食塩電解とは異なり、酸素の製造を目的とした電解プロセスではなく、カソードで目的反応をする対極として使用されることにある。例えば、亜鉛で代表されるような各種非鉄金属の水溶液中での電解採取、可溶性の金属アノードを用いないめっき、有機合成がその代表例である。特にめっき工業では、生産性と品質の限界を重視し、鉄鋼業で大規模に行われている電気亜鉛めっきや、プリント基板用の銅箔の電解製造において不溶性アノードの適用が重要視されている<sup>35-39)</sup>。電解採取の分野では、ア

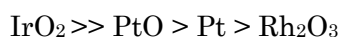
ルミニウム、マグネシウム、および金属ソーダのみならず、ベリリウム、インジウム、タンタル、ジルコニウム、ハフニウム、カリウムなどが熔融塩電解で製造されており、現在小規模に生産されている金属が熔融塩中での電解採取で増産されるためには、需要具合に見合う経済性の高い電解槽の開発が必要である。そのために電気化学的に有効表面積が広く、大きい電流密度で操業できる不溶性アノードの開発によって、これら金属の電解採取はより経済的となると期待されている<sup>40)</sup>。

水溶液中での酸素発生用のアノードとして、従来は鉛合金電極が主に使用されてきた。特に、鉛-銀合金電極は亜鉛電解採取工程での不溶性アノードとして使用されてきた。電析亜鉛への鉛の混入の可能性やこの電極の質量が大きいという欠点があるものの、このアノードが使用されてきた理由は、成形が容易であり、安価で硫酸酸性電解液中で安定な操業ができ、さらに表面の酸化物層が破損してもその自己修復作用により高い耐久性を持つなどの利点を有してことによる<sup>41,42)</sup>。しかし、近年におけるエレクトロニクス、自動車、非鉄金属や鉄鋼などの産業における技術進展に伴い、低い酸素過電圧と高い耐久性を持つ触媒が施された不溶性陽極への期待が高まってきている。その主たる産業界からの要請として、省エネルギー<sup>43)</sup>、製品純度の向上、製造ラインの合理化などが挙げられる<sup>34)</sup>。

このような産業界からの要請に応えるため、高い耐久性を示したチタンに触媒を被覆したアノードが注目された。食塩電解用チタン被覆電極においてチタンに被覆する触媒として使用された白金族酸化物は、鉛合金系電極に比べ低い酸素過電圧を示すことが分かっており、その触媒能は、



であることが分かっている<sup>44)</sup>。しかし酸素発生に対する耐久性としては



であり、酸素発生に対する貴金属触媒の耐久性は塩素発生の場合よりも劣るが、酸化イリジウムのみが比較的高い耐久性を示す<sup>44)</sup>ことが知られている。例えば、塩素発生触媒として高い耐久性を示した  $\text{RuO}_2$  も、酸素発生条件下では  $\text{RuO}_2$  はより高次の酸化物  $\text{RuO}_3$ ,  $\text{RuO}_4$  となって著しく消耗することが分かっている<sup>45,46)</sup>。そのため、 $\text{RuO}_2$  よりも酸素過電圧は劣るものの優れた触媒能を持ち<sup>47,48)</sup>、比較的高い耐久性を持つ  $\text{IrO}_2$  が主な触媒として注目されている。このようなチタン被覆電極が使用されている例として、銅箔製造ライン

が挙げられる。プリント配線用銅箔は硫酸銅水溶液の電解により製造されるが、以前は銅板陽極が用いられた。しかし、極間距離の制御が困難であることから、不溶性アノードを用いることで極間隔の調整は不必要となり、製品品質の制御が容易となった。また、陽極で発生する酸素気泡によって電解液が攪拌され、陰極表面への銅イオンの物質移動が促進された。そのため、高い電流密度による電解が可能となり、電解槽の生産性は著しく向上した。鉛合金電極は現在も使用されているが、先端的な用途に対しては被覆チタン陽極に交換されている<sup>49)</sup>。その他にも操作電流密度の増加と製品純度の向上のために、湿式冶金や電解採取<sup>43,50)</sup>の分野でもチタン被覆電極が用いられる事例がある。また、チタン被覆電極は大きい表面積を持つことから、低水素過電圧を持つ電極の開発として水素発生用陰極の研究<sup>51-55)</sup>や、酸素に対して優れた触媒活性を示すことから燃料電池用の酸素還元触媒についての研究<sup>56,57)</sup>もされている。

しかし、チタン被覆電極は鉛系陽極に比べ、酸素過電圧は低いものの、耐久性の点で劣るため、実際には鉛系陽極が用いられることも多い。例えば、めっき鋼板の製造工程で **Zn** や **Sn** の高速めっきが実施されているが、陽極にとっては電解条件が厳しく種々の問題が存在していた<sup>49)</sup>。例えば、鉛合金電極に比べて、チタン被覆電極を使用した場合のコスト面での課題が存在していた。鋼板の亜鉛めっきでは塩化物溶液が使用される例もあるが、硫酸塩電解液が広く用いられ、可溶性亜鉛陽極または酸素発生用の不溶性アノードが採用されている。この条件下で鉛合金電極では多少消耗するが、信頼性のある実用材料とされていた。たとえば、亜鉛採取で用いられている **Pb-Ag** 合金アノードは、電析亜鉛への鉛の混入や重量が重いという欠点があるが、成形が容易であり、安価で硫酸酸性電解液中で安定な操業ができ、さらに表面の酸化物層が破損しても自己修復作用があるため、高い耐久性を有しているなどの利点を有している<sup>41)</sup>。一方、チタン被覆電極では電解中の被覆した触媒層の損傷と下地であるチタンの腐食<sup>43,58,59)</sup>により寿命が比較的短いことが欠点とされていた。この理由として、銅箔製造での電流密度( $\sim 50 \text{ A/dm}^2$ )に比べ、亜鉛めっきでは高電流密度 ( $80\sim 250 \text{ A/dm}^2$ ) であることから、使用条件が厳しいことが主な要因であり、その結果、チタン被覆電極を用いた場合には鋼板面積あたりの経費が高くなるとされていた<sup>49)</sup>。

したがって、酸素発生用チタン被覆電極の課題は耐久性の向上と、白金族触媒は低い酸素過電圧を示すものの、塩素に比べると過電圧が高いことから、電解電圧の減少のために

さらなる酸素過電圧の低下が望まれていた。これらの課題を解決するため、 $\text{IrO}_2$  触媒に  $\text{RuO}_2$ <sup>60, 61)</sup>や  $\text{TiO}_2$ <sup>61)</sup>を始め、 $\text{ZrO}_2$ <sup>61)</sup>,  $\text{CoO}_x$ <sup>62, 63)</sup>,  $\text{PdO}_x$ <sup>63)</sup>,  $\text{MnO}_x$ <sup>63)</sup>,  $\text{SnO}_2$ <sup>64)</sup>,  $\text{PtO}_2$ <sup>64)</sup>などを添加することや、金属イリジウムの電解酸化<sup>65)</sup>や、チタン基体へ酸化イリジウムを電解析出させて被覆層を作製する<sup>66-68)</sup>など、より低い酸素過電圧を持つ触媒の開発が試みられている。また、耐久性を向上させるため、触媒間に白金中間層を作製する研究<sup>69)</sup>も報告されている。さらに、電解電圧の減少と陽極の耐久性の向上を実現させるために、電解液を塩化物溶液に変更し、食塩電解において低い塩素過電圧と高い耐久性を示した  $\text{RuO}_2$  系電極を使用する提案もある<sup>48, 70)</sup>が、発生する塩素の漏えい防止のために電解槽構造やフローシート全般を変更しなければならず、現実的ではないとの認識が一般的である<sup>48)</sup>。

#### 1.4 酸化イリジウム系触媒被覆チタン電極

このように、酸化ルテニウムよりも小さいものの、比較的酸素発生に対して高い触媒活性を示すことから、酸化イリジウムを中心にして、触媒層について様々に検討されてきた。同じルチル構造を有する  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ などはバルブ金属の酸化物であり、イリジウムイオンに比べ4価のイオン半径がとても近く（4価のイオン半径： $\text{Ir}^{4+}$ ：77pm,  $\text{Ti}^{4+}$ ：75pm,  $\text{Sn}^{4+}$ ：83pm,  $\text{Ta}^{4+}$ ：83pm）、且つアノードの安定性が非常に高い<sup>33, 71)</sup>。そこで、酸化イリジウムの化学安定性や分散度を向上させるために、 $\text{TiO}_2$ ,  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Ta}_2\text{O}_5$ などと複合化させた。その結果、酸化イリジウムを主成分として、酸化タンタルとの混合酸化物を触媒層に用いた酸化イリジウム系不溶性アノードは、高電流密度電解への対応が可能であるとともに、酸素発生に対する耐久性や触媒特性の点で特に優れていることが明らかとなっている<sup>23, 32, 35, 61, 64, 72-78)</sup>。そこで、酸化イリジウムと酸化タンタルとの触媒層を用いる酸化イリジウム系不溶性アノードは、さまざまな改良により従来使用されてきた鉛系不溶性アノードに匹敵する寿命を有する者が開発されつつある。この電極は、電気亜鉛めっきラインについては、すでに鉛合金系アノードから酸化イリジウム系不溶性アノードへの転換がなされている<sup>79-82)</sup>。

酸化物触媒を有する不溶性アノードの作製方法としては、基板となるバルブ金属上に白金族金属を含む塗布液を形成した後、熱処理する方法が一般的である。普通の熱処理する方法では、あらかじめ基板をサンドブラスト法、化学エッチング法（フッ化水素酸やシュ

ウ酸溶液中への浸漬)などで粗面化する。次に、Ir、Ru、Ta、Ti、Snなどの塩化物、含水塩、有機塩などを水または有機溶媒に溶かした溶液を基板上に塗布するか、もしくは溶液中に基板を浸漬する。その後、塗布層を乾燥させてから酸化性雰囲気中で熱分解することにより、金属酸化物からなる触媒層で基板を被覆した不溶性アノードを得る。なお、塗布層の形成、乾燥、熱処理の操作は、所望する厚さの触媒層が得られるまで繰り返される。しかし、この方法には、塗布液に用いる金属塩<sup>20,83-88)</sup>、溶剤<sup>84-86,89,90)</sup>、基板の種類<sup>91)</sup>や熱分解温度<sup>64,76-78)</sup>などにより、金属塩の熱分解過程<sup>20,83-90)</sup>や、得られる触媒層の金属酸化物種<sup>20,83-90)</sup>、結晶構造および表面形態<sup>64,76-78,91)</sup>などはかなり違っている。そのため、作製条件によって電極の触媒性能と耐久性は、かなり違う場合がある。

チタン基板上に酸化イリジウム酸化タンタル触媒層を形成する熱分解法においては、塗布液を乾燥させてから酸化性雰囲気中で熱分解する操作には、所定の熱分解温度、例えば470°Cで熱処理する一段熱分解が一般的である<sup>64,76-78,84-86,89-91)</sup>。

一段熱分解法で作製した酸化イリジウム-酸化タンタル触媒被覆チタン電極(IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti電極)の表面形態と結晶構造について多く検討した<sup>64,76-78,91)</sup>。一例として、エタノールとイソプロパノールの混合溶媒を用いるH<sub>2</sub>IrCl<sub>6</sub>・6H<sub>2</sub>OとTaCl<sub>5</sub>の塗布液を550°Cで熱分解して作製したIrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti電極には、クラック、平坦な部分と結晶析出物からなることが認められる。XRDによりこの結晶析出物はIrO<sub>2</sub>であると確認されている。しかし、酸化タンタルの結晶構造について明確ではない。熱分解温度が550°CでTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の明確な回折像が現れない、750°C以上の場合にはTa<sub>2</sub>O<sub>5</sub>の明確な回折像が確認されるので、酸化タンタルがアモルファスである可能性がある<sup>91)</sup>と提案される。したがって、酸化イリジウム結晶とアモルファスの酸化タンタルで触媒を構成していることが分かっている。

## 1.5 電気亜鉛めっきラインにおける酸化イリジウム系不溶性アノードの異常劣化

電気亜鉛めっきラインにおいて酸化イリジウム系不溶性アノードは、1年以上の寿命が確認されているが、実際にはアノードの一部で触媒層が異常に消耗する場合があることが分かった。電気亜鉛めっきラインにおける鋼板の走行方向に垂直する電気めっきセルの断面図をFig.1-1に示した。電気亜鉛めっきラインでは、鋼板を挟む上部と下部に鋼板よりも面積の広い2つのアノードを設置している。Fig.1-1に示したように、鋼板の板幅から外れた

外側の部分に配置されているアノードで触媒層の激しい消耗が報告されている。また、他の高速めっきライン、例えば電気スズめっきラインでも同様な構成や配置をしているため、このようなアノードの異常な劣化は、電気亜鉛めっきラインだけでなく、電気スズめっきなどの他の高速めっきラインについても生じる可能性があると考えられる。しかし、このような異常な劣化の原因が明確ではない。

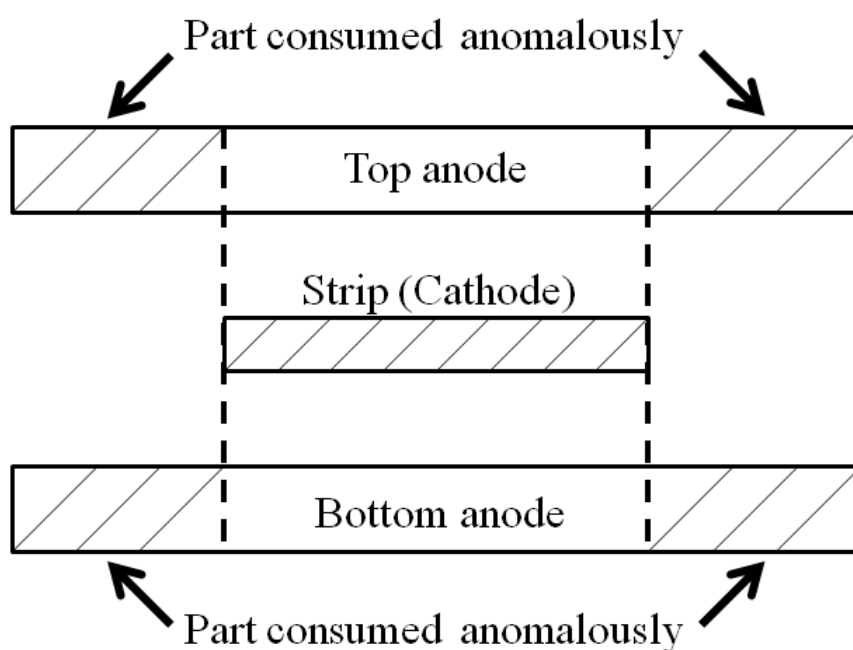


Fig.1-1 Schematic representation of cross section of plating cell.

Martelli らは、酸化イリジウム系不溶性アノードの劣化についての解説には、実際の電気亜鉛めっきラインで陰極化により酸化イリジウム系不溶性アノードの劣化について言及した。彼らは、電気亜鉛めっきラインに用いられる酸化イリジウム系不溶性アノードの触媒層が速く消耗されるとともにアノードに亜鉛の析出も認められることから、その原因の一つとしてアノードの陰極化が予測された。また、陰極化によって触媒層クラック内部に亜鉛などの金属が析出し、これがアノード電解時に溶解する現象が繰り返されることによって、触媒層が機械的に剥離され、電極が短時間で電解不能になる可能性があり、且つ硫酸のみを含む水溶液では電極寿命に及ぼす陰極化の影響がないと推測している<sup>82)</sup>。

## 第2節 現状と課題

実際の電気亜鉛めっきラインにおいて部分的に触媒層の消耗が著しく速くなる問題がある。そこで本研究でも、酸化イリジウム系不溶性アノードの機能を十分に発揮できる指針を確立することを目指して、このようなアノードの異常な劣化の原因を研究した。硫酸水溶液中でのアノードの陰極化に注目し、アノードの陰極化を行った。電気亜鉛めっきラインで実用化されるアノードの異常な劣化の原因は明らかにすれば、対策をとることにより、電気亜鉛めっきラインを長期安定的な生産体制に向けてさらに進めることができる。また、電気亜鉛めっきラインで実用化される酸化イリジウム系アノードの異常な劣化は、電気亜鉛めっきラインだけでなく、同様な構成を有する高速電気めっきライン、例えば電気スズめっきラインについても生じる可能性があると考えられる。したがって、この部分の研究によって得られる成果は、アノードの陰極化と酸化イリジウム系アノードの寿命との関係を解明するのみならず、電気スズめっきラインなどの他の電気亜鉛めっきラインへ酸化イリジウム系アノードを使用する場合の可能な問題を解消する可能性を示すものであると考える。

## 第3節 本論文の構成

このように、酸化イリジウム系不溶性アノードによって酸素過電圧の低下に成功したものの、耐久性が十分ではなく、従来の鉛系電極を使用している例も多いのが現実である。本研究では、電解電圧の低減による省エネルギーを達成し、カソードにおける製品の品質を保証するとともに、高い耐久性による経済性を実現できる不溶性アノードの開発を目指した。さらに、様々な電解条件でも使用できる不溶性アノードとして、陰分極化への耐久性を有するアノードについても研究した。具体的には以下の研究を実施した。

第二章では、これまでに挙げられた陰極化による電極劣化の報告を参考にして、PR 電解での各イリジウム・タンタル比で作製された電極の寿命を調べ、電極触媒中のイリジウム・タンタル比と陰極化による電極の劣化との関係を調べた。さらに、PR 電解での電極表面の経時変化を観察し、電極劣化の原因を解析した。その際、通常のアノード電解で劣化した電極と比較し、陰極化による電極の劣化との違いを検討した。

PR 電解では通常のアノード電解とは異なり、アノード電解とカソード電解を交互に繰り返す。

返す。そこで、PR 電解による電極の劣化の原因を調べるために、第三章ではカソード電解の電極劣化への影響を調べた。カソード電解した電極表面をアノード電解または PR 電解した電極表面と比較し、電解前からの変化を調べることで、陰極化による電極劣化でのカソード電解の影響を考察した。

しかし、後述するように、カソード電解のみでは電極は著しい劣化を示さないことが分かった。そこで第四章では、アノード電解とカソード電解で構成される電解パターンが与える電極劣化への影響を調べた。さらに、それぞれアノード電解、カソード電解での劣化の原因となる電極反応を調べた。電解パターンとして、アノード電解後にカソード電解またはカソード電解後にアノード電解を設定し、それぞれ電解した後の電極の電解前からの変化より陰極化による電極劣化の原因を考察した。また、アノード電解またはカソード電解時に電極表面で起こりうる反応を電極表面で定電位反応により起こさせることで、陰極化による電極劣化に影響を与える電極反応を調査した。

第五章では陰極化による電極劣化の知見を深めるために陰極化の効果を大きくして、陰極化による電極の劣化を調査した。陰極化の効果を大きくするために、カソード電流密度を大きくし、その際に陰極化が与える電極劣化への影響を調べた。また、電解液を変えて電極が劣化する条件を検討し、陰極化による電極劣化のメカニズムを考察した。

第六章では、電解不能になった触媒をサイクリックボルタンメトリ(CV)で解析し、陰極化が与える触媒への影響を検討した。電解前、カソード電解後、カソード電解後にアノード電解した後の電極の CV を測定し、CV の波形の変化から、酸化イリジウムの電解による変化を測定した。

第七章では陰極化に強い電極開発のため、電極が長寿命を示すための適切なチタン基板の前処理を検討した。チタン基板の前処理として、チタン基板の陽極酸化を試みた。これは、陽極酸化によってチタン基板表面に多孔質のチタン酸化被膜を作製することで、アンカー効果の向上による触媒層とチタン基板との密着性の向上を目的とした。様々な条件で陽極酸化したチタン基板と、そのチタン基板を用いて作製した電極の電極寿命を調べることで、チタン基板表面の構造と電極寿命との関係を考察した。また、陽極酸化したチタン基板を用いた場合において、チタン酸化被膜中への触媒形成を促進するために、触媒を作製する際に用いる塗布液中への界面活性剤の添加を試み、電極寿命への影響を研究した。



これは、触媒層のチタン酸化被膜中への形成を促進させ、電極寿命を向上させることを目的とした。さらに、その際に界面活性剤が電極寿命に対して最も効果的に作用する電極作製条件を検討した。

第八章では、第一章から第七章に述べた結果および考察を総括する。

## 参考文献

- 1) 高橋正雄、表面、**12**, 170 (1974)
- 2) 高橋正雄、ソーダと塩素、**19**, 9 (1968)
- 3) 高橋正雄、ソーダと塩素、**37**, 401 (1986)
- 4) 松浦俊二、藻谷研介、東 敬一、ソーダと塩素、**22**, 1 (1971)
- 5) 野田稲吉、ソーダと塩素、**10**, 37 (1959)
- 6) 吉沢四郎、石川忠夫、ソーダと塩素、**10**, 205 (1959)
- 7) 深沢 旭、植田 稔、電気化学、**44**, 646 (1976)
- 8) 深沢 旭、電気化学、**49**, 438, 1981
- 9) 日根文男、ソーダと塩素、**14**, 93, 1963
- 10) 増子 昇、高橋正雄、ソーダと塩素、**41**, 185, 1990
- 11) 栗原康雄、化学経済、**20**, 58, 1973
- 12) 大角泰章、ソーダと塩素、**10**, 319, 1959
- 13) F. Hine, M. Yasuda, I. Sugiura and T. Noda, *J. Electrochem. Soc.*, **121**, 204, 1974
- 14) 杉野利之、ソーダと塩素、**10**, 239, 1959
- 15) F. Hine, M. Yasuda, *J. Electrochem. Soc.*, **121** 1289, 1974
- 16) 高橋正雄、ソーダと塩素、**19**, 52, 1968
- 17) 日根文男、ソーダと塩素、**32**, 540, 1981
- 18) 小川寛一、ソーダと塩素、**6**, 394, 1961
- 19) 田村英雄、岩倉千秋、ソーダと塩素、**30**, 263, 1979
- 20) Ch. COMNINELLIS, G. P. VERCERI, *J. Electrochem. Soc.*, **21**, 136, 1991
- 21) J. Gaudet, A. C. Travares, S. Trasatti, D. Guay, *Chem. Mater.*, **17**, 1570, 2005
- 22) H. B. Beer, US Pat. 3632498 (1972) and 3711385 (1973)
- 23) O. De Nora, A. Nidola, G. Trigolio and G. Bianchi, British Patent 1399576 (1973)
- 24) 高橋正雄、電気化学、**40**, 398, 1972
- 25) 田村英雄、岩倉千秋、ソーダと塩素、**30**, 217, 1979
- 26) E. R. KÖTZ, S. STUCKI, *J. Electrochem. Soc.*, **17**, 1190, 1987
- 27) F. Hine, M. Yasuda, T. Yoshida, *J. Electrochem. Soc.*, **124**, 500, 1977

- 28) M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibrium in Aqueous Solutions, Pergamon Press, 1966
- 29) 高橋正雄、ソーダと塩素、**36**、231、1985
- 30) 高橋正雄、ソーダと塩素、**40**、234、1989
- 31) 鈴木 脩、福永富雄、ソーダと塩素、**27**、255、1976
- 32) 高橋正雄、ソーダと塩素、**39**、395、1988
- 33) 高須芳雄、電気化学、**66**、891、1998
- 34) De Nora カタログ、1993
- 35) 中川誠二、ソーダと塩素、**38**、191 (1987)
- 36) 高橋正雄、ソーダと塩素、**40**、449 (1989)
- 37) 朝木知美、亀ヶ谷洋一、Materia Japan、**40**、243 (2001)
- 38) 小野長城、日本鋳業会誌、**95**、441 (1979)
- 39) 安藤元雄、大宮司弘昌、田中克芳、日本鋳業会誌、**97**、763 (1981)
- 40) Vittorio de Nora、ソーダと塩素、**34**、103 (1983)
- 41) 梅津良昭、野坂 肇、戸沢一光、日本鋳業会誌、**101**、375 (1985)
- 42) Y. Kamegaya, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, T. Mitamura, *DENKI KAGAKU*、**61**、802 (1993)
- 43) 虫明克彦、増子 昇、高橋正雄、日本鋳業会誌、**101**、787 (1985)
- 44) 増子 昇、鉄と鋼、**77**、871 (1991)
- 45) F. Hine, M. Yasuda, T. Noda, T. Yoshida and J. Okuda, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1439 (1979)
- 46) 日根文男、ソーダと塩素、**40**、497 (1989)
- 47) 岡村朝彦、電気化学 **40**、796 (1972)
- 48) C. Iwakura, H. Tada, H. Tamura, *DENKI KAGAKU*, **45**, 202 (1977)
- 49) 日根文男、ソーダと塩素、**40**、246 (1989)
- 50) 日根文男、浮橋 寛、池内晴彦、今村龍男、浅野 熙、ソーダと塩素、**35**、93 (1984)
- 51) L. Popa, E. Guerrini, S. Trasatti, Journal of Applied Electrochemistry, **35**, 1213 (2005)
- 52) H. Chen, S. Trasatti, *Journal of Applied Electrochemistry*, **23**, 559 (1993)

- 53) J. C. F. Boodts, S. Trasatti, *Journal of Applied Electrochemistry*, **19**, 255 (1989)
- 54) L. D. Burke, N. S. Naser, B. M. Ahern, J. Solid State Electrochem, **11**, 655 (2007)
- 55) L. D. Burke, N. S. Naser, *Journal of Applied Electrochemistry*, **35**, 931 (2005)
- 56) Y. Takasu, N. Yoshinaga, W. Sugimoto, *Electrochemistry Communications*, **10**, 668 (2008)
- 57) N. Yoshinaga, W. Sugimoto, Y. Takasu, *Electrochimica Acta*, **54**, 566 (2008)
- 58) 黄 雲碩、虫明克彦、増子 昇、日本金属学会、**51**、356 (1987)
- 59) 黄 雲碩、虫明克彦、増子 昇、電気化学、**56**、279 (1988)
- 60) R. S. Yao, J. Orehotzky, W. Visscher, and S. Srinivasan, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 1900 (1981)
- 61) Ch. Comninellis, G. P. Vercesi, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 335 (1991)
- 62) 野口文雄、松村修一、飯田武揚、三田村孝、亀ヶ谷洋一、荒井幸雄、電気化学、**52**、276 (1984)
- 63) 野口文雄、松村修一、飯田武揚、三田村孝、荒井幸雄、亀ヶ谷洋一、電気化学、**51**、713 (1983)
- 64) Ch. Comninellis, G. P. Vercesi, *Journal of Applied Electrochemistry*, **21**, 136 (1991)
- 65) C. Mousty, G. Fóti, Ch. Comninellis, V. Reid, *Electrochimica Acta*, **45**, 451 (1999)
- 66) S. Fierro, A. Kapalka, Ch. Comninellis, *Electrochemistry Communications*, **12**, 172 (2010)
- 67) T. Pauporte, F. Andolfatto, R. Durand, *Electrochimica Acta*, **45**, 431 (1999)
- 68) C. Terashima, T. N. Rao, B. V. Sarada, N. Spataru, F. Fujishima, *Journal of Electroanalytical Chemistry*, **544**, 65 (2003)
- 69) Y. Kamegaya, K. Sasaki, M. Oguri, T. Asaki, H. Kobayashi, T. Mitamura, *Electrochimica Acta*, **40**, 889 (1995)
- 70) 山内睦文、坂尾 寛、増子 昇、鉄と鋼、**71**、645 (1985)
- 71) 杉本克久、表面科学、**15**、440 (1994)
- 72) M. Wohlfahrt-Mehrents and J. Heitbaum, *J. Electroanal. Chem.*, **154**, 251 (1987)
- 73) 高橋正雄、ソーダと塩素、**39**、261 (1988)
- 74) G. Vercesi, J. Salamin and C. Comninellis, *Electrochem. Acta*, **36**, 991 (1991)

- 75) 島宗孝之、中島保夫、中松秀司、表面技術、**42**、783 (1991)
- 76) J. Rolewicz, C. Comninellis, E. Plattner and J. Hinden, *Electrochim. Acta*, **33**, 573 (1988)
- 77) C. Comninellis and E. Plattner, *The Electrochemical Society Proceedings Series*, **PV89-10**, 229 (1989)
- 78) J. Rolewicz, C. Comninellis, E. Plattner and J. Hinden, *Chimia*, **42**, 75 (1988)
- 79) R. Kotz, H. Lewerenz, P. Bruesch and S. Stucki, *J. Electroanal. Chem.*, **150**, 209 (1983)
- 80) K. Hardee, *Plat. Surf. Finish.*, **76**, 68 (1989)
- 81) 鷺山 勝、古田彰也、辻原利之、川辺正樹、前川泰伸、羽 信之、NKK 技報、**135**、65 (1991)
- 82) G. Martelli, R. Ornelas and G. Faita, *Electrochem. Acta*, **39**, 1551 (1994)
- 83) G. Jang and K. Rajeshwar, *J. Electrochem. Soc.*, **134**, 1830 (1987)
- 84) J. Kristof, J. Liszi, P. Szabo, A. Barbieri and A. De Battisti, *J. Appl. Electrochem.*, **23**, 615 (1993)
- 85) J. Kristof, S. Daolio, C. Piccirillo, B. Facchin and C. Pagura, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*, **9**, 1475 (1995)
- 86) J. Kristof, J. Mink, A. De Battisti, J. Liszi, *Electrochim. Acta*, **39**, 1531 (1994)
- 87) W. Gerrard, B. Steele, *J. appl. Electrochem.*, **8**, 417 (1978)
- 88) Y. Takasu, K. Kameyama, S. Onoue, K. Tsukada, M. Ueno, Y. Murakami and K. Yahikozawa, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **67**, 1994 (1994)
- 89) Y. Roginskaya, O. Morozova, E. Loubnin, A. Popov, Y. Ulitina, V. Zhurov, S. Ivanov and S. Trasatti, *J. Chem. Soc., Faraday Trans*, **89**, 1707 (1993)
- 90) A. Osaka, T. Takatsuna and Y. Miura, *J. Non-Crystalline Solids*, **178**, 313 (1994)
- 91) G. Vercesi, J. Salamin, C. Comninellis, E. Plattne and J. Hinden, *Electrochim. Acta*, **33**, 573 (1988)

## 第二章 周期的な陰極化による酸化イリジウム系アノードの劣化

### 第一節 緒言

第一章で述べたように、周期的な陰極化によって酸化イリジウム系不溶性アノードは連続アノード電解よりも著しく劣化する。連続アノード電解では、電解液である硫酸水溶液がチタン基板へ接触することによりチタン基板の腐食が進行し、触媒層とチタン基板との間に空隙が生じるため、触媒とチタン基板との密着性が悪化して触媒が脱落することが電極劣化の原因であることが分かっている<sup>1-3)</sup>。一方、陰極化による電極の劣化は文献<sup>4)</sup>から、電極中のイリジウム、タンタルがアノード電解、カソード電解においてそれぞれ電解液中に溶出し、交互に電解することで元素を表面に顕在化させ、各元素の溶出を促進させると結論している。しかし、連続的なアノード電解では酸化イリジウム系電極は高い耐久性を示し、その際の劣化はイリジウムの溶出ではなく基板と触媒層との密着性の悪化であることから、アノード電解のみでのイリジウムの溶出速度は非常に遅いことが分かる。そのため、カソード電解でのタンタルの溶出が陰極化による電極劣化を加速させる原因であることがわかる。したがって、触媒中にタンタルを含まない電極ほど陰極化による電極劣化の影響は小さくなると考えた。そこで、まず触媒中のイリジウム・タンタル比と電極寿命との関係を調べ、陰極化による電極劣化へのタンタルの影響を検討した。

### 第二節 実験方法

#### 2.1 IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti 電極の作製方法

IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti 電極は、前処理したチタン基板に塗布液を塗布し、熱分解法により作製した。

##### 2.1.2 チタン基板の前処理法

シュウ酸水溶液中でチタン基板(10×50×1 mm)のエッチングをした。シュウ酸水溶液にはシュウ酸二水和物（和光純薬製 試薬特級）を用いて濃度を 10wt%、温度を 90°C とし、チタン基板を 1 時間浸漬させた。

##### 2.2.1.2 塗布液の調製

五塩化タンタル(H.C.Starck GmbH&Co.KG 製)を塩酸（和光純薬製 試薬特級）3 cm<sup>3</sup>

で溶解し、そこに塩化イリジウム(IV)酸六水和物(フルヤ金属製 Ir 含有率 37.47%)を加え、n-ブタノール(関東化学製 試薬特級)47 cm<sup>3</sup>により完全に溶解した。なお、塗布液中の金属換算濃度はイリジウムとタンタルの総量が 70 mg/dm<sup>3</sup>、イリジウムとタンタルが任意の混合比となるように調製した。塗布液は吸湿性が高いため、冷蔵庫中で保存した。

#### 2.2.1.3 熱分解法による触媒層の焼成

IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti 電極は、前処理したチタン基板に塗布液を塗布し、熱分解法により作製した。すなわち、まずチタン基板の片面に塗布液を 20 μdm<sup>3</sup>を均一に塗布した後、常温で 10 分間乾燥した。その後、乾燥用電気炉を用いて 120℃で 10 分間乾燥し、さらに空気雰囲気電気炉中において 470℃で 20 分間熱分解した。なお、電気炉に流入する空気を加熱することで、電気炉内部の温度分布を均一にした。

以上の操作を 5 回繰り返して作製した電極を使用に供した。

### 2.2 電極の寿命試験

作製した IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti 電極の耐久性は、アノード電解とカソード電解を交互に繰り返す PR 電解により調べた。IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti 電極は上部をチタン線でスポット溶接した。電解液には硫酸で pH1.2 に調製した 0.7 mol/dm<sup>3</sup> 硫酸ナトリウム水溶液を使用した。チタン線にはチューコーフローシールテープ(中興化成工業製 ASF-110)を巻き、保護した。対極には白金板を用い、作用極と対極の間隔は 30 mm と一定にした。

PR 電解には、ポテンショ／ガルバナスタット、ファンクションジェネレーター(北斗電気株式会社製 ARBITRARY FUNCTION GENERATOR HB-105 or HB-305)を用い、電解電圧をデータロガー (GRAPHTEC 社製 GL800) で測定した。電解条件は、アノード電流密度 1 A/cm<sup>2</sup>、カソード電流密度-0.1 A/cm<sup>2</sup>、パルス幅をそれぞれ 60 s、電解浴は 50℃の静止浴とした。電極の寿命は両極間の電解電圧が初期値から 5 V 上昇するまでの時間とした。

### 2.3 電極の観察

試験極の表面及び断面の形態を FE-SEM(日本電子社製 JSM-7000FSK)及び FE-SEM(明石ビームテクノロジー社製)により観察した。尚、測定時の加速電圧は 15 kV とした。

### 第三節 結果と考察

#### 3.1 触媒中に含まれる酸化タンタルが与える陰極化による触媒劣化への影響

当研究室では、陰極化による電極劣化のメカニズムは、カソード電解、アノード電解において、それぞれ触媒中のタンタルとイリジウムが交互に電解液に溶け出るためであると結論している<sup>4)</sup>。一方、アノード電解での電極劣化は硫酸によるチタン基板の腐食が原因であるため、アノード電解のみではイリジウムは電解液に溶出しにくいことが分かる。そのため、カソード電解での触媒層からのタンタルの溶出が、アノード電解でのイリジウムの溶出を促進することで、陰極化による電極の劣化に大きく作用していることが分かる。したがって、触媒中のタンタル含有率が小さい電極ほど陰極化による劣化の影響が少ないため、PR 電解でより高い耐久性を示すと考えた。そこで触媒中のタンタルが与える陰極化による電極の劣化への影響を検討するために、触媒中の Ir/Ta 比と電極寿命の関係を調べた。各触媒中の Ir/Ta 比と電極寿命との関係を Fig.2-1 に示す。まず、Ir/Ta=100/0 が 100 時間程度の電極寿命を示すことが分かった。タンタル含有率が大きくなるにつれ Ir/Ta=90/10、80/20 ではそれぞれ 100~150、300~600 時間と電極寿命が長くなり、Ir/Ta=70/30 では 400~900 時間と最も長い電極寿命を示した。しかし、さらにタンタル含有率が大きくなると、Ir/Ta=60/40、50/50 ではそれぞれ 550~800、450~700 時間となり 70/30 に比べ電極寿命は悪化した。したがって、触媒中のタンタル含有率は電極寿命に影響を与えることが分かった。しかし、Ir/Ta=100/0 の触媒を持つ電極が最も電極寿命が短いことが分かった。つまり、触媒中のタンタルの有無にかかわらず、陰極化により電極は劣化しやすくなることが明らかとなった。文献<sup>4)</sup>によると、カソード電解中のタンタルの溶解によって電極の劣化が促進されることが分かっている。そのため、文献の仮説によると、触媒中にタンタルを含まない場合は陰極化による劣化はしないことが分かる。しかし、今回の結果から、触媒中のタンタルの有無にかかわらず、陰極化により電極が劣化することが明らかとなった。そこで、これまでの陰極化による劣化のメカニズムを修正する必要があると考えた。特に Ir/Ta=100/0 の電極が最も短い電極寿命を示したことから、酸化イリジウムと陰極化による劣化との関係を調べる必要があると考えた。そこで、Ir/Ta=100/0 の電極を用いて陰極化による劣化を調べた。



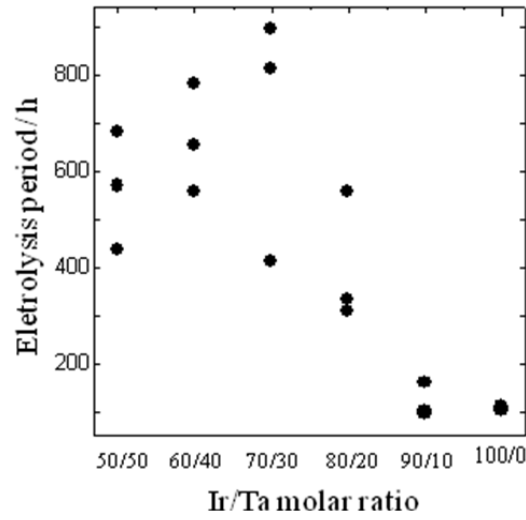


Fig.2-1 Effect of Ir/Ta molar ratio on electrolysis periods (Electrolysis condition :  $i_a = 1 \text{ A/cm}^2$ ,  $i_c = -0.1 \text{ A/cm}^2$ ,  $t_a = t_c = 60 \text{ sec}$  in  $0.7 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH=1.2) at  $50^\circ\text{C}$  )

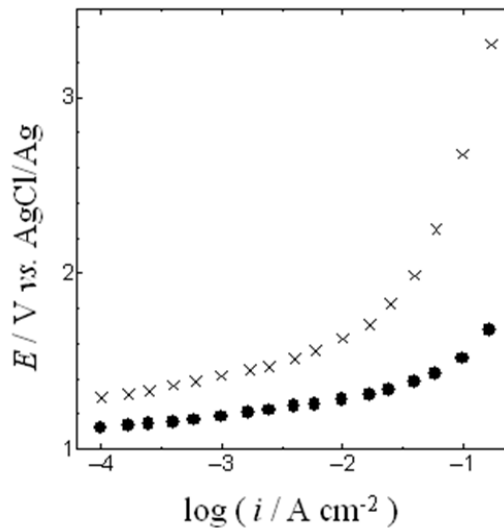


Fig.2-2 Comparison of polarization curves after electrolysis test (Electrolysis condition :  $i_a = 1 \text{ A/cm}^2$ ,  $i_c = -0.1 \text{ A/cm}^2$ ,  $t_a = t_c = 60 \text{ sec}$  in  $0.7 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH=1.2) at  $50^\circ\text{C}$  )

● : before electrolysis, × : after electrolysis test

### 3.2 PR 電解後の電極の変化

陰極化による電極劣化の原因において、電解電圧の上昇の原因を調べるために劣化後の電極の分極を測定した。電解試験終了後の電極のアノード分極曲線を Fig.2-2 に示す。比較のために、電解試験前の電極の分極曲線も示す。電解試験終了後の電極は、電解前の電極よりも高いアノード電位を示すことが分かった。例えば、 $100 \text{ mA/cm}^2$  のときには、電解前の電極はおよそ  $1.5 \text{ V}$  を示すのに対し、電解試験後の電極は  $2.6 \text{ V}$  のアノード電位を示すことから、電解前から電位差がおよそ  $1 \text{ V}$  以上高くなったことが分かる。したがって、PR 電解試験で長時間の電解によって電解電圧が大きくなったのは、アノード電極の劣化によることが明らかとなった。アノード電極の劣化において、連続アノード電解では、チタン基板が硫酸によって腐食され触媒層とチタン基板の間に空隙が生じることで、触媒層とチタン基板との密着性が悪化し、触媒層が脱落することが原因であった。そのため、PR 電解試験後の電極において高いアノード電位を示すのは、電解中に触媒が電極からなくなったため、酸素発生が可能な面積が減少し、高いアノード電位を示したと考える。また、 $\text{Ni}^{5)}$ 、 $\text{Ni-RuO}_2/\text{Ni}^{6,7)}$ 、 $\text{Ni-MoO}_2/\text{Ni}^{8)}$  水素発生用カソードでの逆電流による電極劣化の研究では、逆電流であるアノード電流によってニッケル酸化物が生成することが電極劣化の原因であると述べている。しかし、アノード電解のみでは電極は高い耐久性を示すことから、PR 電解での電極の劣化において、アノード電流による電極の基板であるチタンの酸化は電極劣化の原因ではないと考える。しかし、今回の電極の陰極化による劣化を考察する際、通常のアノード電解とは異なり PR 電解ではカソード電解を組み入れていることから、カソード電解がチタン基板の酸化を促進させる作用があるとも考えられる。

劣化した電極は高いアノード電位を示したことから、PR 電解によって電極表面から触媒がなくなると考えた。そこで、電解試験後の電極表面を観察し、電極表面に作製された触媒の存在を確認した。Fig.2-3 に各電解時間後の電極表面を示す。まず、電解前の電極表面では、平坦部(a)、クラック(b)、粒子(c)が観察された。平坦部は酸化イリジウムの針状結晶で構成されており、針状結晶の一部が粒子(c)のように成長している。一方、電解開始から 100 分後の電極表面は電解前に比べクラックが少なく比較的平坦で同様であるが、部分的にクラック(b)、粒子(c)が確認された。100 分後に観察されたクラックは電解前に観察された電極表面のクラックのエッジであり、粒子も電解前に観察された粒子だと思われる。表面

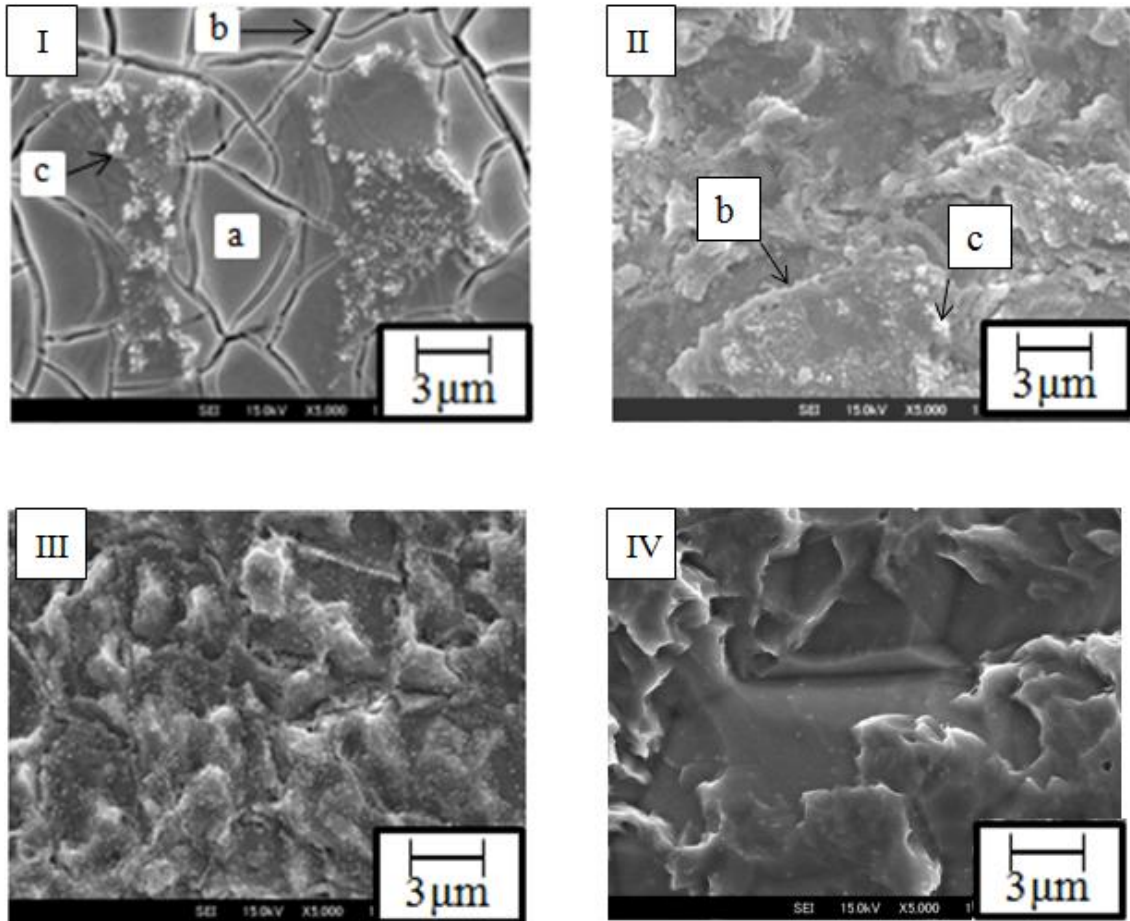


Fig.2-3 surface morphology of IrO<sub>2</sub>/Ti anode (Electrolysis condition:  $i_a = 1 \text{ A/cm}^2$ ,  $i_c = -0.1 \text{ A/cm}^2$ ,  $t_a = t_c = 60 \text{ sec}$  in  $0.7 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH=1.2) at  $50^\circ\text{C}$  ).

I : before electrolysis, II : after 100min, III : after electrolysis test, IV : titanium substrate etched in 10 wt% oxalic acid, a : flat area, b : crack, c : crystal

が平坦で一様となったのは、電解によって電極表面にあった触媒がなくなり、下部の触媒が露出したためと考える。電解試験終了時の電極表面を観察すると、全体的に凹凸が観察され、クラック(b)や粒子(c)は観察されなかった。これは電解によって電極表面から触媒がなくなったためであると考え。シュウ酸エッチング後のチタン基板表面と比較すると、電解試験終了後に観察された凹凸と同じ形状のものが観察された。したがって、電解試験終了後の電極表面は、電極の基板であるチタン基板が露出しており、電極から触媒が減少していることが明らかとなった。以上の結果から、電解によって電極表面から触媒層が減少することで電極が劣化することが明らかとなった。

### 3.3 PR 電解またはアノード電解での電極劣化の比較

触媒が減少するのは、酸化イリジウムの電解液への溶出や触媒のチタン基板からの脱落が考えられる。電解による電極の劣化において、アノード電解のみの場合では、チタン基板と触媒層との界面において、硫酸によるチタン基板の腐食によって触媒層との間に隙間ができ、電解中の応力によって触媒層のクラックが成長し、触媒がチタン基板から脱落する。そのため、触媒がチタン基板から脱落する際には、触媒層とチタン基板の界面から脱落する。したがって、電極に残った触媒の表面からはクラックが観察されるように、電解前から触媒層の構造は変わっていないことが分かる(Fig.2-4)。しかし PR 電解の場合、電解時間 100 分後または電解試験後の電極表面から、電極表面が電解時間とともに変わっており、電解とともに触媒が電極表面から減少していることが分かる。したがって PR 電解での電極の劣化は、アノード電解での電極の劣化とは異なるメカニズムで劣化することが分かる。PR 電解では、電極にアノード電流とカソード電流を交互に作用させる。アノード電解のみの場合とは異なり、PR 電解ではカソード電解を作用させる。そのため、触媒が電極表面からなくなるのはカソード電流の影響であると考え。

## 第四節 結言

PR 電解による電極の劣化の原因は、電極表面から触媒が減少し、酸素発生面積が減少するためであることが明らかとなった。また、電解による電極表面の変化において、アノード電解と PR 電解では異なることから、PR 電解での電極の劣化メカニズムはアノード電解

とは異なることが分かった。

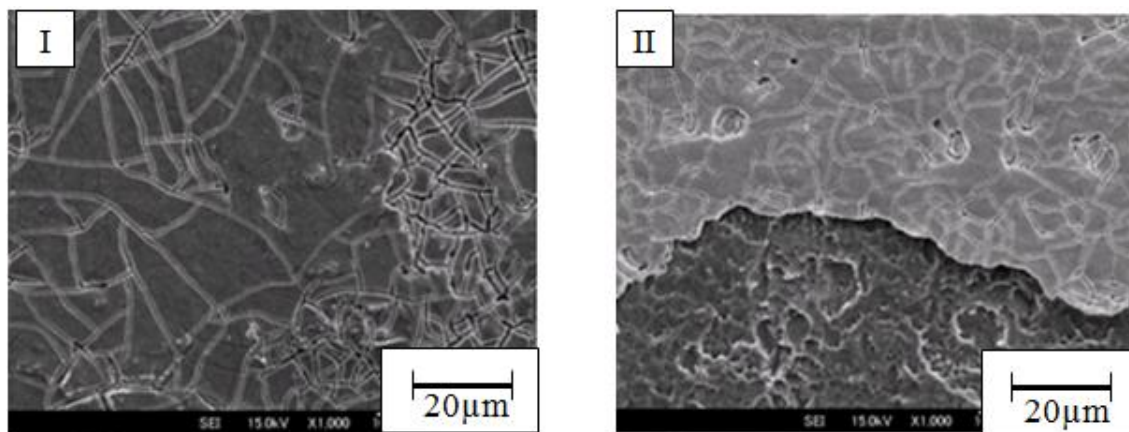


Fig.2-4 Surface morphology of  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  anode ( $\text{Ir}/\text{Ta}=80/20$ ). I: before electrolysis, II : after electrolysis at  $2 \text{ A}/\text{cm}^2$  for 300 h in the solution containing  $0.7 \text{ mol}/\text{dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  adjusted pH1.2.

## 参考文献

- 1) 増子 昇、鉄と鋼、**77**、871 (1991)
- 2) 黄 雲碩、虫明克彦、増子 昇、日本金属学会、**51**、356 (1987)
- 3) 黄 雲碩、虫明克彦、増子 昇、電気化学、**56**、279 (1988)
- 4) M. Morimitsu, R. Otagawa, M. Matsunaga, *Electrochim. Acta*, 46, 401 (2000)
- 5) E. Endoh, H. Otouma, T. Morimoto, *Int. J. Hydrogen Energy*, 13,207 (1988)
- 6) N. Yoshida, T. Morimoto, *Electrochim. Acta*, 39, 1733 (1994)
- 7) C. Iwakura, M. Tanaka, S. Nakamatsu, H. Inoue, M. Matsuoka, N. Furukawa, *Electrochim. Acta*, 40, 977 (1995)
- 8) A. L. Antozzi, C. Bargioni, L. Iacopetti, M. Musiani, L. V. Gómez, *Electrochim. Acta*, 53, 7410 (2008)

### 第三章 カソード電解での電極劣化

#### 第一節 緒論

第二章では、触媒中のイリジウム・タンタル比と電極寿命との関係から、タンタルを含まない触媒でも陰極化により電極が劣化することが分かった。そのため、これまでに報告された劣化メカニズムとは異なることが分かった。タンタルを触媒中に含まない電極でも陰極化により電極が劣化することから、陰極化による電極の劣化は触媒中の酸化イリジウムが大きく関係していると言える。そこで、タンタルを含まない触媒を用いて、陰極化による劣化を検討することにした。また、陰極化による電極の劣化過程から、電極の劣化は電極表面からの触媒の減少であることが明らかとなった。このような劣化過程はアノード電解での電極劣化メカニズムとは異なることが分かる。PR 電解はアノード電解とカソード電解を交互に繰り返す。そのため、PR 電解において電極の劣化が著しくなるのは、カソード電解の影響であると考えた。そこで、第三章ではカソード電解が与える電極の劣化への影響について調査した。

#### 第二節 実験方法

##### 2.1 IrO<sub>2</sub>/Ti 電極の作製

IrO<sub>2</sub>/Ti 電極は 2.1 で述べた方法により作製した。ただし、Ir:Ta=100:0mol%の電極を用いた。

##### 2.2 電気化学測定

###### 2.2.1 電気化学測定装置

電気化学測定には、ポテンショスタット/ガルバナスタット(セイコーEG&G 社製 263A-2)を使用し、GPIB を介してコンピュータに記録した。また、測定は静止浴中で行った。

###### 2.2.2 電気化学測定用セル

試験極は電極上部を Ti 線でスポット溶接した。さらにチューコーフロー粘着テープ(中興化成工業製 ASF-110)により 1cm×1cm にシールして面積規制した。対局に白金板、参照極として KCl 飽和の AgCl/Ag 電極を使用した。

## 2.3 電極の観察

電極表面は、2.2.3 に述べた方法により観察した。

## 第三節 結果と考察

### 3.1 カソード電解が与える PR 電解での電極劣化への影響

-100 mA/cm<sup>2</sup> で 100 分カソード電解した電極表面と、1 A/cm<sup>2</sup> で 100 分アノード電解した電極表面を Fig.3-1 に示す。カソード電解後の電極表面を観察すると、電解前の電極表面 (Fig.2-3-I) と同様に平坦部(a)、クラック(b)、結晶(c)が観察された。しかし、電解前とは異なり、カソード電解後の電極表面には平坦部でクラック(d)が観察された。したがって、クラック(d)はカソード電解によってできたことが分かる。長時間カソード電解することで、平坦部にできたクラック(d)が大きく成長し、触媒を剥離させると考える。一方で、同じ時間 PR 電解した電極表面(Fig.2-3(II))と比較すると、カソード電解後の方が電極表面全体に平坦部、クラック、結晶が観察されることから、PR 電解よりも電解前からの変化が少ないことが分かる。したがって、PR 電解での電極の劣化はカソード電解での劣化とはメカニズムが異なることが明らかとなった。

### 3.2 アノード電解またはカソード電解での電極劣化の比較

次に、カソード電解での電極の劣化をアノード電解の場合と比較した。カソード電解と同じ時間アノード電解した電極表面(Fig.3-1(II))を観察すると、電解前の電極表面と同様に平坦部(a)、クラック(b)、結晶(c)が観察され、カソード電解後に観察されたような平坦部へのクラックの発生は確認されなかった。つまり、アノード電解に比べ、カソード電解の方が電極表面から触媒が剥離すると考える。さらに 50 時間電解した電極表面を Fig.3-2 に示す。カソード電解した電極表面では、平坦部(a)、クラック(b)、結晶(c)が観察され、平坦部表面に生成したと思われるクラック(d)が観察された。しかし、クラック(b)で囲まれた平坦部は高低差があり、またクラック(d)が平坦部表面で大きくなり、クラック(d)に沿った触媒の剥離が観察された。一方、同じ時間アノード電解すると、平坦部(a)、クラック(b)、結晶(c)が観察され、平坦部の高低差もないことから、電解前からの変化がカソード電解よりも小さいことが分かる。したがって、カソード電解では PR 電解ほど電極表面から触媒が減少しな



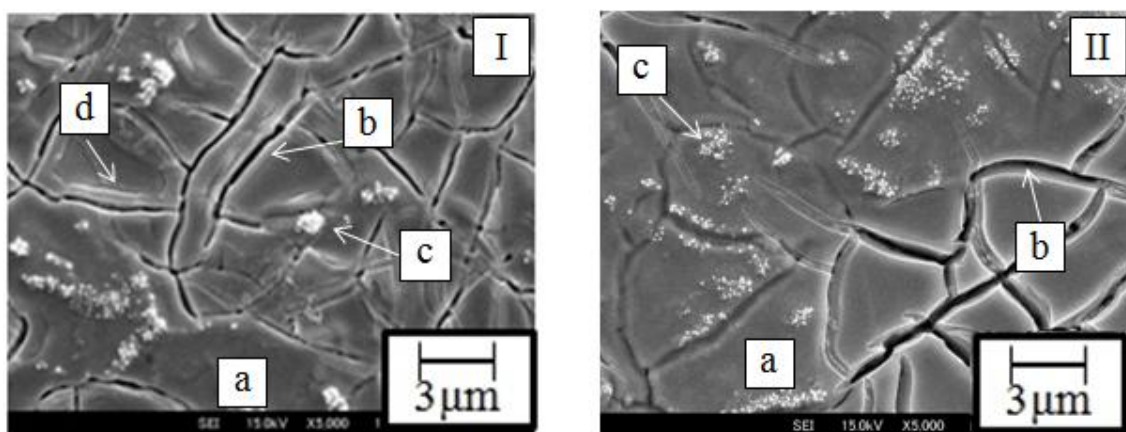


Fig.3-1 Surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis for 100min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) at 50°C, I : cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup>, II : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup>, a : flat area, b : crack, c : crystal, d : crack on flat area.

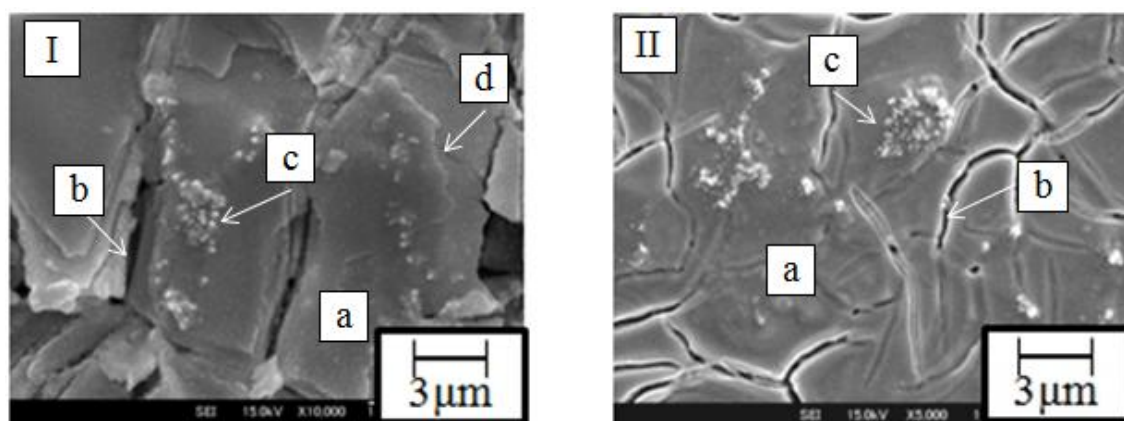


Fig.3-2 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis for 50 h in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) at 50°C. I : cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup>, II : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup>, a : flat area, b : crack, c : crystal, d : crack on flat area.

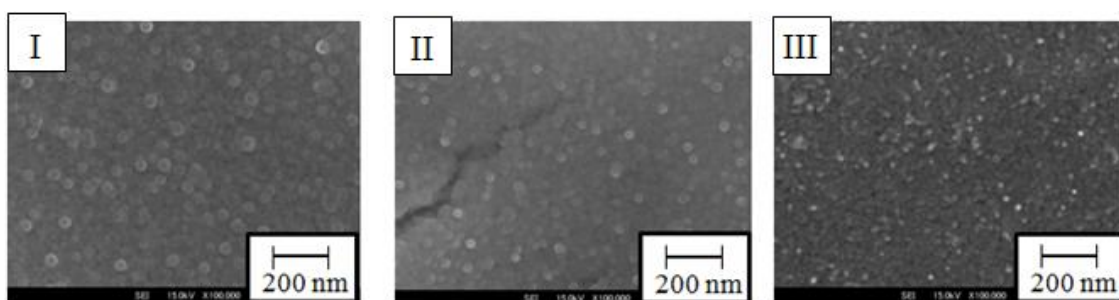


Fig.3-3 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis for 50 h in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) at 50°C, I : before electrolysis, II : cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup>, III : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup>.

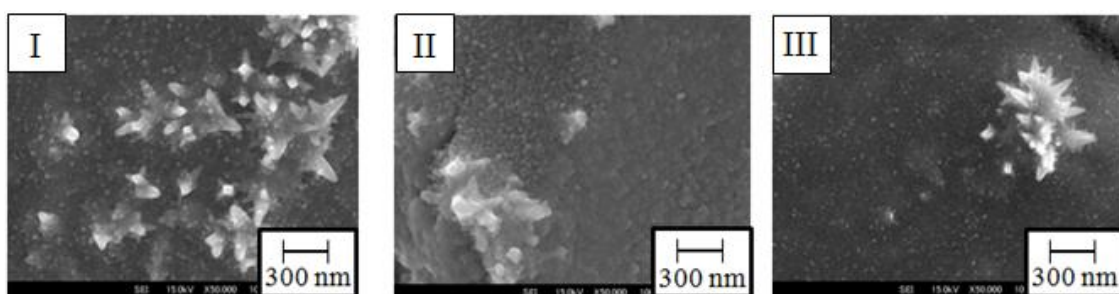


Fig.3-4 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis for 50 h in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) at 50°C. I : before electrolysis, II : cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup>, III : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup>.

いものの、アノード電解に比べると触媒層表面にクラックが発生しやすく、触媒が剥離しやすいことが明らかとなった。アノード電解、カソード電解での劣化の過程を比べると、アノード電解ではチタン基板-触媒層界面から触媒層が脱落する(Fig.2-4-II)ため触媒層表面の変化は少ない。一方、カソード電解では、電極表面の平坦部でクラック(d)が発生する。さらに電解することでクラック(d)が成長して触媒が剥離する。また、電解前から存在するクラック(b)は電解によって深くなり、平坦部同士のつながりがなくなり、電極表面で高低差ができる。したがって、アノード電解とカソード電解での電極の劣化過程が異なることが分かる。カソード電解での触媒層の剥離について詳細に調べるために、結晶(c)と平坦部に生成したクラック(d)を観察した。まず、平坦部のクラックを観察すると、直径 10nm 程度の微粒子が一面に観察された。したがって、平坦部はこれらの微粒子で構成されていることが分かる。平坦部に生成したクラックはこの微粒子の縁に沿って形成されていることが分かる。また、電解前の微粒子の形状と比較しても、微粒子の形状は変わっていないことが分かる。したがって、平坦部でのクラックの生成は微粒子の溶解ではなく、粒子間での応力の発生が原因であると考ええる。応力が発生する原因は水素発生時の気泡であると考ええる。次に粒子(c)を観察した。電解前の粒子は根元から枝分かれしており、それぞれ針状の結晶が観察された。カソード電解後では、電解前に比べ、粒子の枝分かれが減少し、結晶の形状も丸みを帯びた。カソード電解後の粒子の形状が変わったのは、カソード電解による粒子の溶解または欠損が考えられる。しかし、平坦部で生成するクラック発生の様子から、粒子の形状の変化は溶解ではなく水素発生時の応力の発生が原因であると考ええる。一方で、アノード電解後の平坦部と粒子ともに電解前から変わった様子は観察されなかった。このように劣化の様子が異なるのは、電解中の反応が異なるためであると考ええる。アノード電解での電極劣化に関しては、チタン基板の腐食が原因であることが分かっている。しかし、カソード電解での電極の劣化原因は水素発生であると考ええる。

### 3.3 カソード電解での電極劣化の原因となる電極反応の解析

そこで、カソード電解での劣化の原因となる電解時の反応を調べた。まず、カソード電解時に起こりうる反応をサイクリックボルタンメトリによって調べた。IrO<sub>2</sub> 電極を用いて pH1.2 に調製した硫酸ナトリウム水溶液中で測定したサイクリックボルタモグラムの

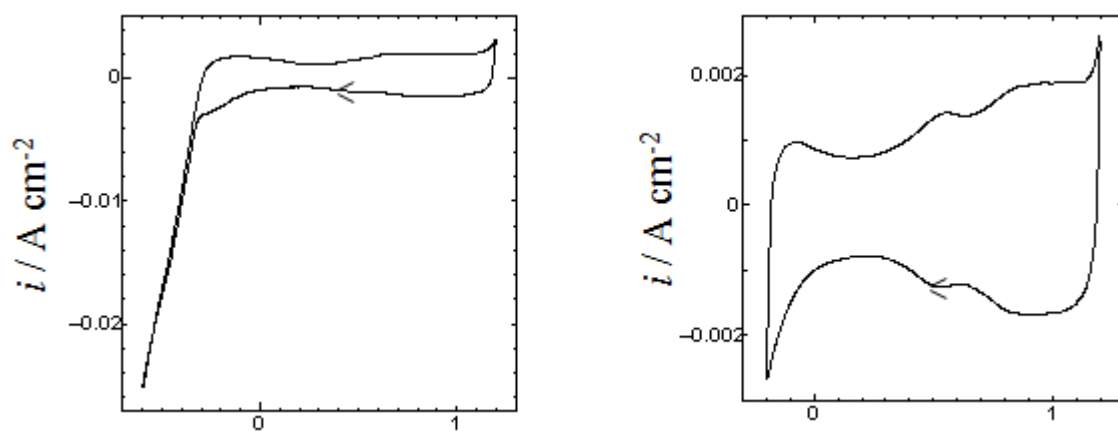


Fig.3-5 Cyclic voltammograms of IrO<sub>2</sub> electrode in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2) at 100 mV/sec.

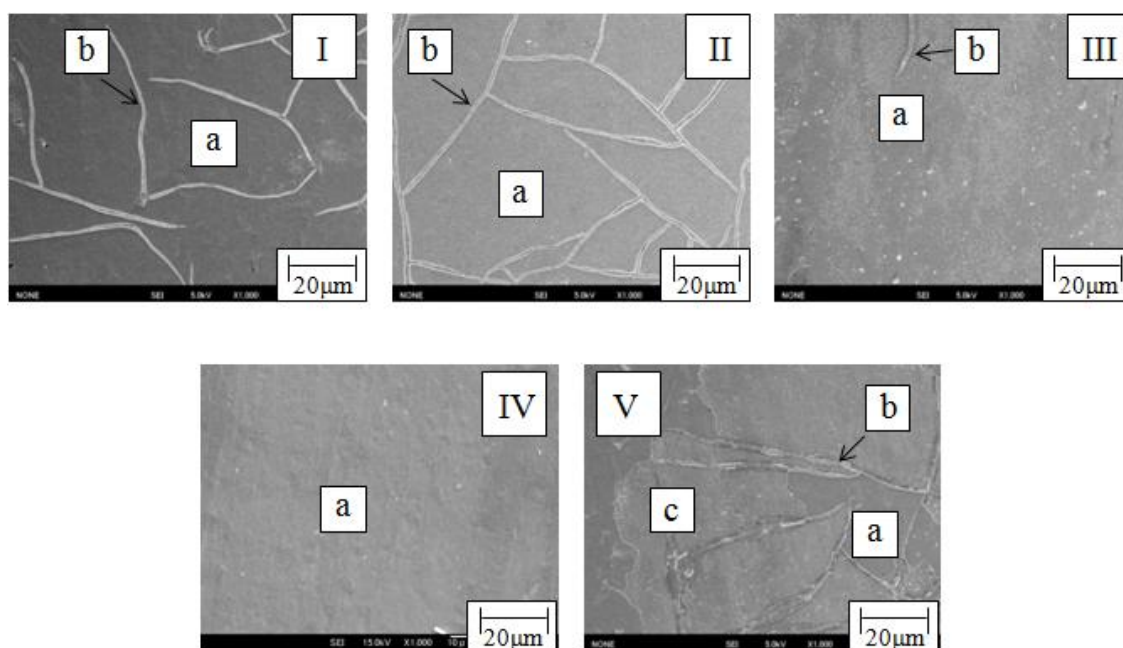


Fig.3-6 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after potentiostatic electrolysis for 1 hour in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2). I : before electrolysis, potentiostatic electrolysis II : at 0.65 V(vs. AgCl/Ag), III : at 0.1 V(vs. AgCl/Ag), IV : at -0.2 V(vs.AgCl/Ag), V : at -0.4 V(vs.AgCl/Ag)

Fig.3-5 に示す。測定の結果、-0.1、0.6、0.9 V 付近に酸化還元波が、-0.2 V から卑な電位において還元反応が、1.2 V から貴な電位で酸化反応が確認された。文献より、-0.2 V より卑な電位での還元反応は水素の生成<sup>1)</sup>、-0.1 V のピーク対は吸着水素の酸化還元反応<sup>1)</sup>、0.6 V のピーク対は Ir(IV)/Ir(III)の酸化還元反応<sup>1-4)</sup>、0.9 V のピーク対は Ir(V)/Ir(IV)の酸化還元反応<sup>2-4)</sup>、1.2 V から貴な電位での酸化反応は酸素発生<sup>1-4)</sup>であることが分かっている。したがって、カソード電解において電極表面で起こっている反応として、酸化イリジウムの還元反応、水素の吸着、水素発生が挙げられる。そこで、それぞれの反応にあたる電位で 1 時間の定電位電解後に電極表面を観察して触媒の剥離の原因となる酸化還元反応を考察した。定電位電解での電位は 0.65 V は Ir(V)の還元反応、0.1 V では Ir(IV)の還元反応、-0.2 V では水素の吸着反応、-0.4 V では水素発生反応をそれぞれ目的とした。それぞれの電位で定電位電解した後の電極表面の SEM 像を Fig.3-6 に示す。なお、このとき使用した電極は触媒の剥離が分かりやすいように、チタン基板上に作製する触媒層を 1 層とした。電解前の電極表面は平坦部(a)とクラック(b)で構成されていることが分かった。各電解後の電極において、どの電極も平坦部(a)が確認された。しかし、-0.4 V で電解した電極表面において、平坦部(a)とは異なる平坦部(c)が観察された。平坦部(a)または(c)では、触媒が剥離したため触媒層の下部が露出したと考える。触媒の剥離を確認するために、それぞれの電極の平坦部を Fig.3-7 に示す。どの電極も針状の微結晶と丸い微粒子が確認された。しかし、-0.4 V で電解した場合、平坦部(c)では他とは異なる表面を示した。平坦部(c)では、針状の結晶や丸い微粒子は確認されず、様々な形状の異なる微粒子が確認された。このような微粒子は電解前の電極には確認されなかったことから、平坦部(c)では電極表面の触媒が剥離し、触媒層の下部が露出したと考える。したがって、-0.4 V で定電位電解した電極表面では触媒が剥離したため、水素発生することで、触媒が剥離することが明らかとなった。つまり、カソード電解において触媒が剥離するのは水素発生が原因である。水素発生で触媒が剥離するのは、水素発生時の気泡の応力が原因であると考ええる。

そこで、水素発生時の気泡の応力と触媒の剥離との関係を検討した。気体水素の応力を検討するために、カソード電解時の電気量を同じとし、電流密度を大きくして電解した。電流密度の増加により単位時間当たりに発生する水素の量は多くなるため、気体水素による応力が強くなり、触媒が剥離しやすくなると考えた。カソード電流密度を $-200 \text{ mA/cm}^2$ とし、

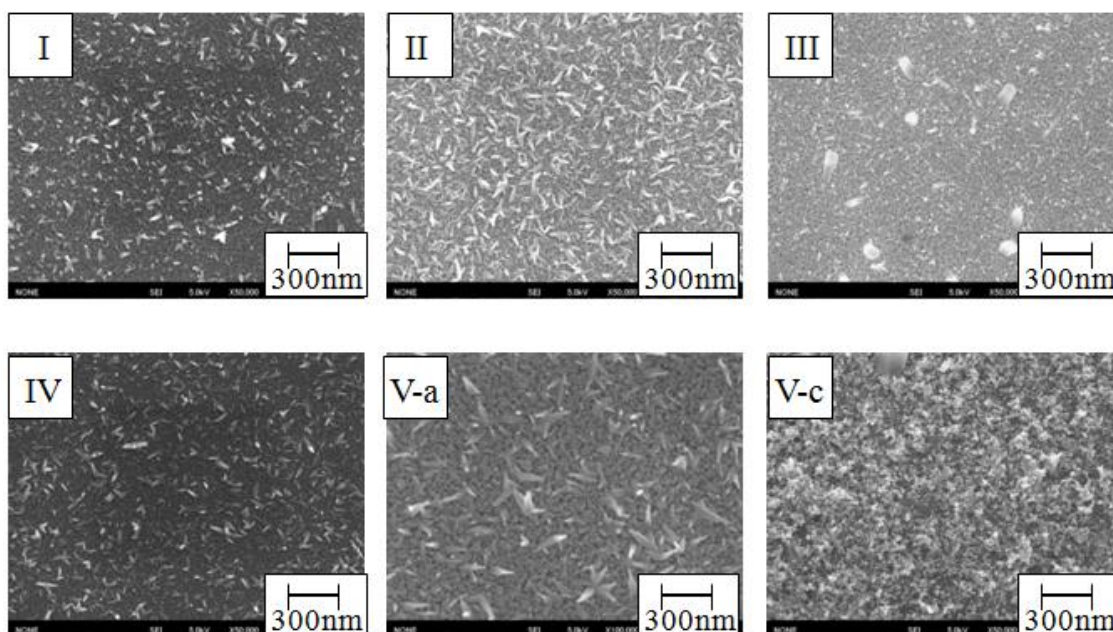


Fig.3-7 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after potentiostatic electrolysis for 1h in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2) solution. I : before electrolysis, potentiostatic electrolysis at II : 0.65 V(vs.AgCl/Ag), III : 0.1 V(vs.AgCl/Ag), IV : -0.2 V(vs.AgCl/Ag), V-a, c : -0.4 V(vs.AgCl/Ag).

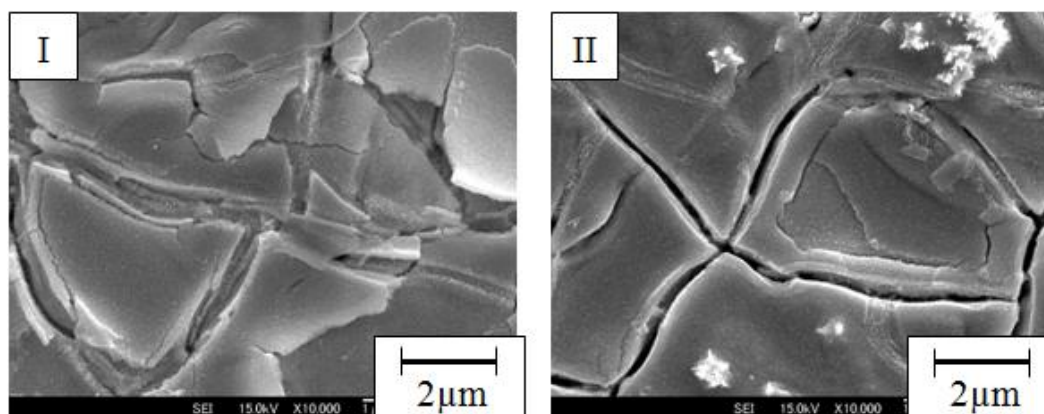


Fig.3-8 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2) solution. I : cathodic electrolysis with -200 mA/cm<sup>2</sup> for 50min, II : cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup> for 100min.



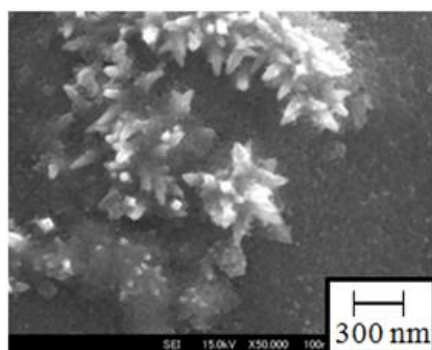


Fig.3-9 Surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis with -200 mA/cm<sup>2</sup> for 50min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2) solution.

50 分間電解した電極表面を Fig.3-8 に、また電極表面の粒子を Fig.3-9 に示した。比較のために、カソード電流密度を-100 mA/cm<sup>2</sup>、電解時間を 100 分とした電極表面も示す。Fig.3-8(I) から、-200 mA/cm<sup>2</sup>にて電解後の電極表面では、平坦部に発生したクラックに沿って触媒がなくなっており、触媒層内部が確認される。-100 mA/cm<sup>2</sup>で電解した電極表面との電解前からの変化を比較すると、電流密度が大きい方が触媒の剥離が著しいことが分かる。したがって、カソード電解での触媒の剥離は、水素発生時の気泡の応力が原因であることが明らかとなった。一方、粒子部を観察すると、触媒層表面から枝分かれ構造をしている針状の結晶が確認された。したがって、電解前から形状が変わっておらず、平坦部での変化と比べても粒子では変化が小さいことが分かる。つまり、カソード電解において、粒子部よりも平坦部にて触媒は剥離しやすいことが明らかとなった。

#### 第四節 結言

カソード電解では PR 電解ほど触媒は減少しないことが明らかとなった。しかし、アノード電解よりも触媒は減少しやすい。触媒の減少の原因は、気体水素の生成で発生する応力による触媒の剥離である。

## 参考文献

- 1) J. Mozota, B. E. Conway, *Electrochim. Acta*, **28**, 1 (1983)
- 2) C. Mousty, G. Fóti, Ch. Comninellis, V. Reid, *Electrochim. Acta*, **45**, 451 (1999)
- 3) C. Terashima, T. N. Rao, B. V. Sarada, N. Spataru, A. Fujishima, *Jouranal of Electroanalytical Chemistry*, **544**, 65 (2003)
- 4) L. Ouattara, S. Fierro, O. Frey, M. Koudelka, Ch. Comninellis, *Journal of Applied Electrochemistry*, **39**, 1361 (2009)



## 第四章 電解パターンでの電極の劣化

### 第一節 緒言

第三章から、カソード電解のみでは PR 電解のように触媒は減少しないことが明らかとなった。PR 電解では、アノード電解とカソード電解を交互に繰り返す。したがって、PR 電解での触媒の著しい減少はアノード電解とカソード電解の組み合わせである電解パターンが原因であると考えた。そこで、電解パターンとしてアノード電解後にカソード電解(以下、電解パターン 1)またはカソード電解後にアノード電解(以下、電解パターン 2)した電極のアノード分極曲線と電極表面の様子から、陰極化による触媒の減少に対する電解パターンの影響について検討した。

### 第二節 実験方法

#### 2.1 IrO<sub>2</sub>/Ti 電極の作製

IrO<sub>2</sub>/Ti 電極は、アセトン脱脂したチタン基板に塗布液を塗布し、熱分解法により作製した。

##### 2.1.1 塗布液の調製

塩化イリジウム(IV)酸六水和物（フルヤ金属製 Ir 含有率 37.47%）を n-ブタノール(関東化学製 試薬特級)47 cm<sup>3</sup>により完全に溶解した。なお、塗布液中の金属換算濃度はイリジウムの総量が 70 mg/dm<sup>3</sup>となるように調製した。塗布液は吸湿性が高いため、冷蔵庫中で保存した。

##### 2.1.2 熱分解法による触媒層の焼成

IrO<sub>2</sub>/Ti 電極は、アセトン脱脂したチタン基板に塗布液を塗布し、熱分解法により作製した。すなわち、まずチタン基板の片面に塗布液を 20 μdm<sup>3</sup>を均一に塗布した後、常温で 10 分間乾燥した。その後、乾燥用電気炉を用いて 120℃で 10 分間乾燥し、さらに空気雰囲気電気炉中において 470℃で 20 分間熱分解した。なお、電気炉に流入する空気を加熱することで、電気炉内部の温度分布を均一にした。

#### 2.2 電気化学測定

電気化学測定は 3.2.2 で述べた方法により測定した。

## 2.3 定電流電解

定電流密度でのアノード電解またはカソード電解は直流電源装置（KENWOOD PA70-1A または TEXIO PA120-0.6B）を用いて電解した。

## 第三節 結果と考察

### 3.1 アノード電解とカソード電解で構成される電解パターンが与える電極劣化への影響

前章の結果から、カソード電解のみでは PR 電解のように触媒は著しく減少しないことが明らかとなった。PR 電解ではアノード電解とカソード電解を交互に繰り返す。そこで、アノード電解とカソード電解を組み合わせた電解パターンから、陰極化による電極表面からの触媒減少の解析を試みた。各電解パターンで電解した後に測定したアノード分極曲線を Fig.4-1 に示す。アノード電解として  $1 \text{ A/cm}^2$  で 40 分、カソード電解として  $-100 \text{ mA/cm}^2$  で 40 分、アノード電解として  $1 \text{ A/cm}^2$  で 10 分間電解後にカソード電解として  $-100 \text{ mA/cm}^2$  で 30 分電解（電解パターン 1）した電極はいずれもほぼ同じアノード電位を示した。しかし、カソード電解として  $-100 \text{ mA/cm}^2$  で 30 分間電解後にアノード電解として  $1 \text{ A/cm}^2$  で 10 分間電解した（電解パターン 2）電極は他の電極よりも高いアノード電位を示した。例えば、電流密度が  $100 \text{ mA/cm}^2$  のとき、アノード電解、カソード電解、電解パターン 1 の電極は  $1.6 \text{ V}$  程度のアノード電位を示した。しかし、電解パターン 2 の電極は  $100 \text{ mA/cm}^2$  で  $1.8 \text{ V}$  程度のアノード電位を示した。カソード電解では、陰極化のように著しく触媒は減少しないことが既に分かっている。また、カソード電解後の電極はアノード電解後の電極とほぼ同じアノード電位を示すことから、陰極化による触媒の著しい減少は、カソード電解によるものではないことがこの結果からもわかる。さらに、電解パターン 1 の電極でも、カソード電解後の電極とほぼ同じアノード電位を示すことから、陰極化のように著しく触媒は減少していないことが分かる。一方、電解パターン 2 の電極は、カソード電解した電極に比べ高いアノード電位を示すことから、陰極化のように著しく触媒が減少していると考えられる。そこで、各電解パターンで電解後の電極表面を観察し、電極表面に残る触媒層を観察した。  $1 \text{ A/cm}^2$  で 10 分間アノード電解後に  $-100 \text{ mA/cm}^2$  で 30 分間カソード電解（電解パターン 1）、また、それぞれ同じ電流密度でカソード電解後にアノード電解（電解パターン 2）、カソー

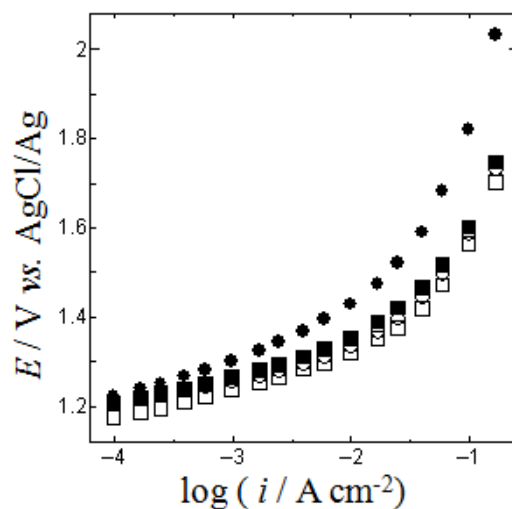


Fig.4-1 polarization curve of  $\text{IrO}_2$  electrode after electrolysis.  $\circ$  : cathodic electrolysis with  $-100 \text{ mA/cm}^2$  for 30min after anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min,  $\bullet$  : anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min after cathodic electrolysis with  $-100 \text{ mA/cm}^2$  for 30min,  $\square$  : anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 40min,  $\blacksquare$  : cathodic electrolysis with  $-100 \text{ mA/cm}^2$  for 40min.

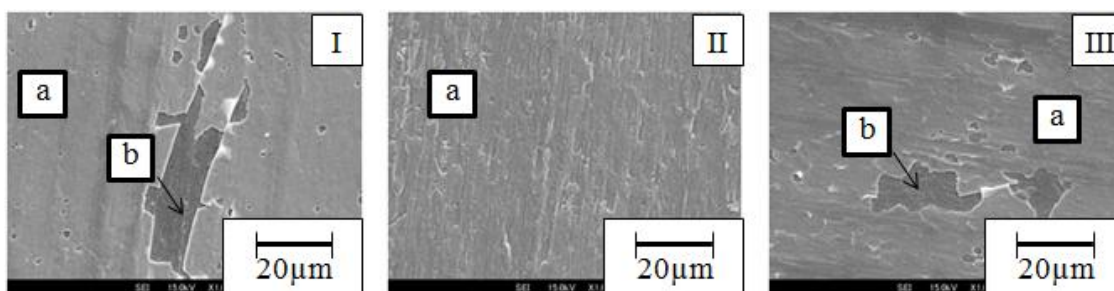


Fig.4-2 surface morphology of  $\text{IrO}_2$  electrode after electrolysis in  $0.7 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  (pH 1.2) solution. I : cathodic electrolysis with  $-100 \text{ mA/cm}^2$  for 30min after anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min, II : anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min after cathodic electrolysis with  $-100 \text{ mA/cm}^2$  for 30min, III : cathodic electrolysis with  $-100 \text{ mA/cm}^2$  for 40min.

ド電解のみした電極表面を Fig.4-2 に示す。電解パターン 1、またはカソード電解した電極表面では、二種類の平坦部(a)、(b)が観察された。第三章から、カソード電解において触媒が剥離しやすいことが分かっていることから、カソード電解後の電極表面では触媒が剥離していることがわかる。電解パターン 1 の電極表面はカソード電解後の電極表面とほぼ同じであることから、アノード電解後にカソード電解した電極表面でも、電解パターン中のカソード電解時において触媒が剥離したことが分かる。したがって、電解パターン 1 では陰極化のように触媒は電極表面から著しく減少しないことが明らかとなった。また、Fig.4-1 において電解パターン 1 の電極がカソード電解した電極とほぼ同じアノード電位を示すのも、陰極化により触媒が著しく減少しなかったためであることが分かる。一方、電解パターン 2 の電極表面では、電極表面に作製された黒色の触媒層が、電解後に蒸留水によって電極を洗浄した際に、目視において電極表面から全体的に脱落するのが確認された。その際、洗浄後の電極表面は、470°C で焼成したチタン基板と同じ色を示したことから、触媒層が脱落し、チタン基板が露出したことが分かった。SEM で電極表面を観察しても、全体的に平坦であり、拡大しても、触媒層を構成している 10nm 程度の丸い粒子は観察されなかった(Fig.4-3)。したがって、電解パターン 2 の電極表面からは触媒層が著しく脱落していることが明らかとなった。Fig.4-1 において、電解パターン 2 の電極は他の電極に比べ高いアノード電位を示したのは、触媒層の脱落により電極表面の酸素発生が可能な触媒面積が減少したためであることが分かる。つまり、カソード電解後にアノード電解することで、電極表面から触媒が著しく減少することが明らかとなった。したがって、カソード電解後にアノード電解することが陰極化による電極劣化の原因であることが明らかとなった。

### 3.2 電解パターンによる劣化に与えるカソード反応の解析

次に、電解パターン 2 を構成するカソード電解またはアノード電解での触媒の脱落の原因となる電極での酸化還元反応を調べた。第三章の Fig.3-5 の結果から、カソード電解で起こりうる電極反応は酸化イリジウムの還元反応、水素の吸着反応、水素発生反応である。一方、アノード電解で起こりうる電極反応は吸着水素の酸化反応、酸化イリジウムの酸化反応、酸素発生反応である。まず、カソード電解において陰極化による触媒の脱落の原因となる反応を調べた。調べるために、カソード電解において、それぞれの反応に相当する

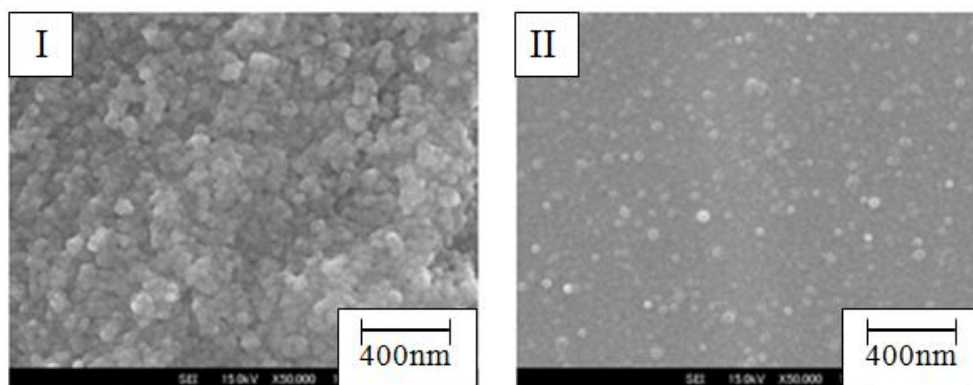


Fig.4-3 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2) solution, I : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min after cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup> for 30min, II : before electrolysis.

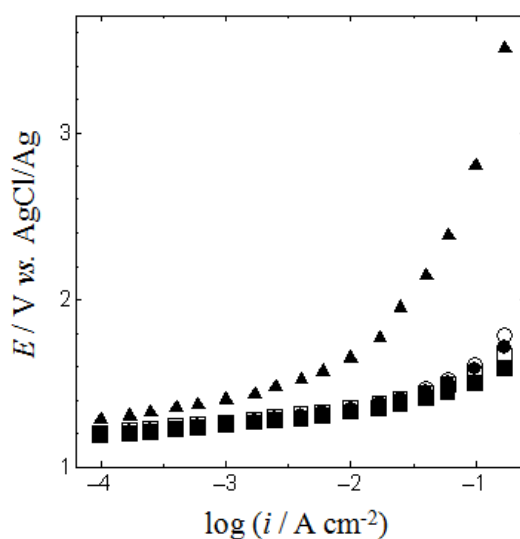


Fig.4-4 polarization curves of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis pattern in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2) solution, Electrolysis pattern : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 1hour after potentiostatic electrolysis for 1hour. ● : before electrolysis potentiostatic electrolysis condition, ○ : 0.65 V, ■ : 0.2 V, □ : -0.2 V, ▲ : -0.4 V (vs. AgCl/Ag)

電位で定電位電解後、アノード電解として  $1 \text{ A/cm}^2$  で 1 時間電解した後の電極のアノード分極曲線を測定し、アノード電位の増加から陰極化による電極の劣化を判断した。定電位電解でのカソード電解の際、各反応のための電位として、 $0.65 \text{ V}$  は  $\text{Ir(V)}$  の還元反応、 $0.1 \text{ V}$  は  $\text{Ir(IV)}$  の還元反応、 $-0.2 \text{ V}$  は水素の吸着反応、 $-0.4 \text{ V}$  は水素発生反応をそれぞれ目的とした。各電位で定電位電解後に  $1 \text{ A/cm}^2$  で 1 時間電解した電極のアノード分極曲線を Fig.4-4 に示す。各電位でカソード電解後にアノード電解した電極の分極曲線から、陰極化による電極のアノード電位の上昇は、定電位電解時のカソード電位の電位に依存せず、カソード電解において水素発生した電極のみが他の電極に比べ、著しくアノード電位が上昇した。したがって、陰極化による触媒の脱落の原因であるカソード反応は、水素発生反応であることが明らかとなった。

### 3.3 電解パターンによる劣化に与えるアノード反応の解析

さらに、アノード電解での陰極化による電極劣化の原因となる反応を調べた。カソード電解として  $-100 \text{ mA/cm}^2$  で 1 時間電解後に、アノード電解として各電位で定電位電解後、アノード分極曲線を作製し、アノード電位の増加を調べた。アノード電解における定電位電解での電位と酸化反応の関係は、 $0.0 \text{ V}$  は吸着水素の酸化反応、 $0.7 \text{ V}$  は  $\text{Ir(III)}$  の酸化反応、 $1.0 \text{ V}$  は  $\text{Ir(IV)}$  の酸化反応、 $1.3 \text{ V}$  は酸素発生反応とした。 $-100 \text{ mA/cm}^2$  で 1 時間カソード電解後に各電位でアノード電解した電極の分極曲線を Fig.4-5 に示す。それぞれ電解後の分極曲線から、アノード電位の増加は定電位電解時のアノード電位に依存せず、 $1.3 \text{ V}$  で電解した電極のアノード電位のみが増加した。したがって、陰極化による触媒の脱落の原因となるアノード反応は酸素発生反応であることが明らかとなった。

陰極化による触媒の脱落はカソード電解では水素発生反応、アノード電解では酸素発生反応であることが明らかとなった。つまり、水素発生反応と酸素発生反応がなければ電極は劣化しないと考える。そこで、水素発生と酸素発生しない電位の範囲で PR 電解し、陰極化による触媒の脱落の有無を確認した。アノード電解として  $1.0 \text{ V}$ 、カソード電解として  $-0.2 \text{ V}$ 、それぞれの電解時間を 60 秒とし、100 分間 PR 電解した電極表面を Fig.4-6 に示す。電解後の電極表面には平坦部(a)、クラック(b)、結晶粒子(c)が観察された。電解前からの変化を PR 電解した電極の変化と比較すると、平坦部同士での高低差の発生、平坦部でのクラック

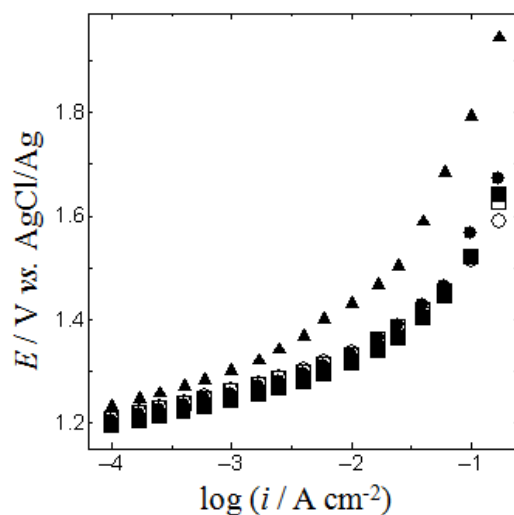


Fig.4-5 polarization curves of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis pattern in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2) solution. Electrolysis pattern : potentiostatic electrolysis for 1hour after cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup> for 1hour. ● : after electrolysis with cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup> for 1hour, potentiostatic electrolysis condition : ○ : 0 V, ■ : 0.7 V, □ : 1.0 V, ▲ : 1.3 V (vs. AgCl/Ag)

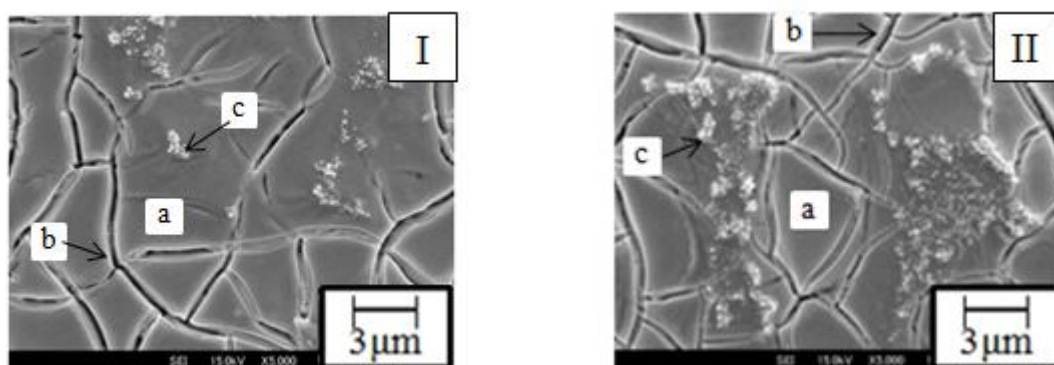


Fig.4-6 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (pH1.2) solution. I : potentiostatic PR electrolysis for 100min, II : before electrolysis, potentiostatic PR electrolysis condition :  $E_a = 1.0$  V (vs.AgCl/Ag),  $E_c = -0.2$  V (vs.AgCl),  $t_a = t_c = 60$ sec.

クの発生、クラックの減少は見られなかった。つまり、水素発生反応と酸素発生反応がない電位範囲で PR 電解した後の電極では、陰極化による触媒の脱落はないことが分かる。したがって、水素発生反応と酸素発生反応が陰極化での触媒の脱落の原因であることが明らかとなった。

酸素発生反応による触媒の劣化の報告は、酸化ルテニウムの酸素発生での高次の酸化物形成による劣化が知られている。これは、酸化ルテニウムが酸素発生時に高次のルテニウム酸化物となり、高次のルテニウム酸化物が電解液に溶解することで電極が劣化することが分かっている<sup>1,2)</sup>。したがって、陰極化での触媒の著しい脱落は、酸化イリジウムの高次の酸化物の形成が原因であると考ええる。しかし、酸化イリジウム電極を用いた際、通常のアノード電解において酸素は発生するものの、Fig.4-5 のように短時間で電極のアノード電位は増加しない。つまり、アノード電解のみでは酸化ルテニウムの場合とは異なり、酸化イリジウムは酸素発生反応によって電極劣化の原因となる高次の酸化物を形成しにくいことが分かる。これは、酸化イリジウムは酸化ルテニウムに比べ、酸素発生反応において高い耐久性を示すことと<sup>3)</sup>、酸化イリジウム電極の劣化はチタンの腐食による触媒層とチタン基板界面での隙間の生成であることから明らかである<sup>4,5,6)</sup>。したがって、酸化イリジウム上での水素発生反応によって、酸化イリジウムの状態が変わり、その状態でアノード電解することで高次の酸化物となるため、脱落すると考える。

#### 第四節 結言

陰極化による触媒の減少の原因は、カソード電解後のアノード電解であり、触媒が電極表面から脱落する。劣化の原因となる反応はカソード電解では水素発生反応、アノード電解では酸素発生反応であることが明らかとなった。



## 参考文献

- 1) F. Hine, M. Yasuda, T. Noda, T. Yoshida and J. Okuda, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1439 (1979)
- 2) 日根文男、ソーダと塩素、**40**、497 (1989)
- 3) 増子 昇、鉄と鋼、**77**、871 (1991)
- 4) 虫明克彦、増子 昇、高橋正雄、日本鋳業会誌、**101**、787 (1985)
- 5) 黄 雲碩、虫明克彦、増子 昇、日本金属学会、**51**、356 (1987)
- 6) 黄 雲碩、虫明克彦、増子 昇、電気化学、**56**、279 (1988)

## 第五章 電解条件の陰極化による劣化への影響

### 第一節 緒言

第四章から、陰極化による電極の劣化は、アノード電解とカソード電解を組み合わせた電解パターンが原因であり、その電解パターンはカソード電解、アノード電解という順番での電解であることが分かった。また、カソード電解、アノード電解での劣化の原因となる反応はそれぞれ水素発生反応と酸素発生反応であることが明らかとなった。しかし、詳細な劣化メカニズムの解析には至っていない。そこで、陰極化の影響を大きくし、その条件で陰極化による劣化メカニズムを調査した。

### 第二節 実験方法

#### 2.1 IrO<sub>2</sub>/Ti 電極の作製

IrO<sub>2</sub>/Ti 電極は 4.2.1 で述べた方法により作製した。

#### 2.2 電気化学測定

電気化学測定は 3.2.2 で述べた方法により測定した。

#### 2.3 定電流電解

定電流電解は 4.2.3 で述べた方法により測定した。

### 第三節 結果と考察

#### 3.1 カソード電流密度が与える電解パターンによる電極劣化への影響

陰極化による触媒劣化の影響を大きくするために、カソード電流密度を大きくした。それぞれの電解条件で電解した電極のアノード分極曲線を Fig.5-1 に示す。カソード電解を -100 mA/cm<sup>2</sup> で 30 分間電解した電極と、カソード電解を -100 mA/cm<sup>2</sup> で 30 分間電解後にアノード電解を 1 A/cm<sup>2</sup> で 10 分間電解した電極の結果は Fig.4-1 に示した結果と同じである。しかし、カソード電流密度 -1 A/cm<sup>2</sup> で 3 分間電解した後、1 A/cm<sup>2</sup> でアノード電解すると、10 分以内、特にほとんどの電極は 5 分程度で電解電圧がアノード電解直後の電圧よりも 5~6 V 程度大きくなった。この電極のアノード分極曲線を調べると、カソード電流密度

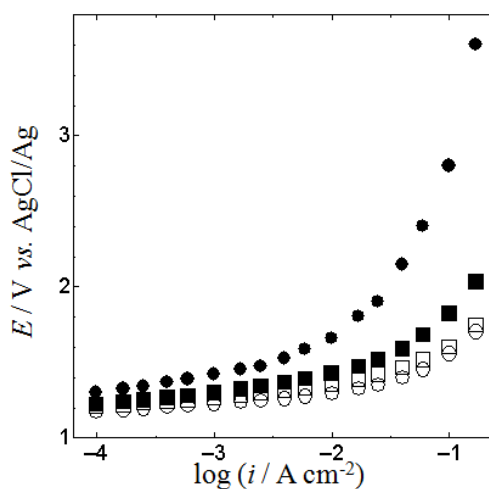


Fig.5-1 polarization curves of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis. ○ : cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 13min, □ : cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup> for 40min, ● : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min, ■ : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min after cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup> for 30min.

が-100 mA/cm<sup>2</sup> のときに比べ、高いアノード電位を示した。第三章から、カソード電流密度を大きくすると、カソード電解において触媒の剥離が促進されることが分かっている。しかし、カソード電流密度を-1 A/cm<sup>2</sup> として 13 分間電解した後の電極は、カソード電流密度を-100 mA/cm<sup>2</sup> として 40 分間電解した電極とほぼ同じアノード電位を示すことから、カソード電流密度の増加によって触媒の剥離が促進されたものの、酸素発生面積は減少していないことが分かる。したがって、カソード電解として-1 A/cm<sup>2</sup> で電解後にアノード電解 1 A/cm<sup>2</sup> で電解した電極のアノード電位が、カソード電流密度が-100 mA/cm<sup>2</sup> のときに比べ大きくなったのは、カソード電流密度の増加によって触媒層がより剥離し、酸素発生面積の減少したため、残った触媒に与えるアノード電流密度の増加し、アノード電解での電極の劣化が促進されたためではないことが分かる。つまり、カソード電解時の電気量が同じであるにもかかわらず、カソード電流密度を大きくすると、カソード電解後のアノード電解においてカソード電流密度が小さい場合に比べ電極のアノード電位が大きくなるのは、陰極化による触媒劣化の効果が大きくなるためであることが分かった。第四章から、陰極化

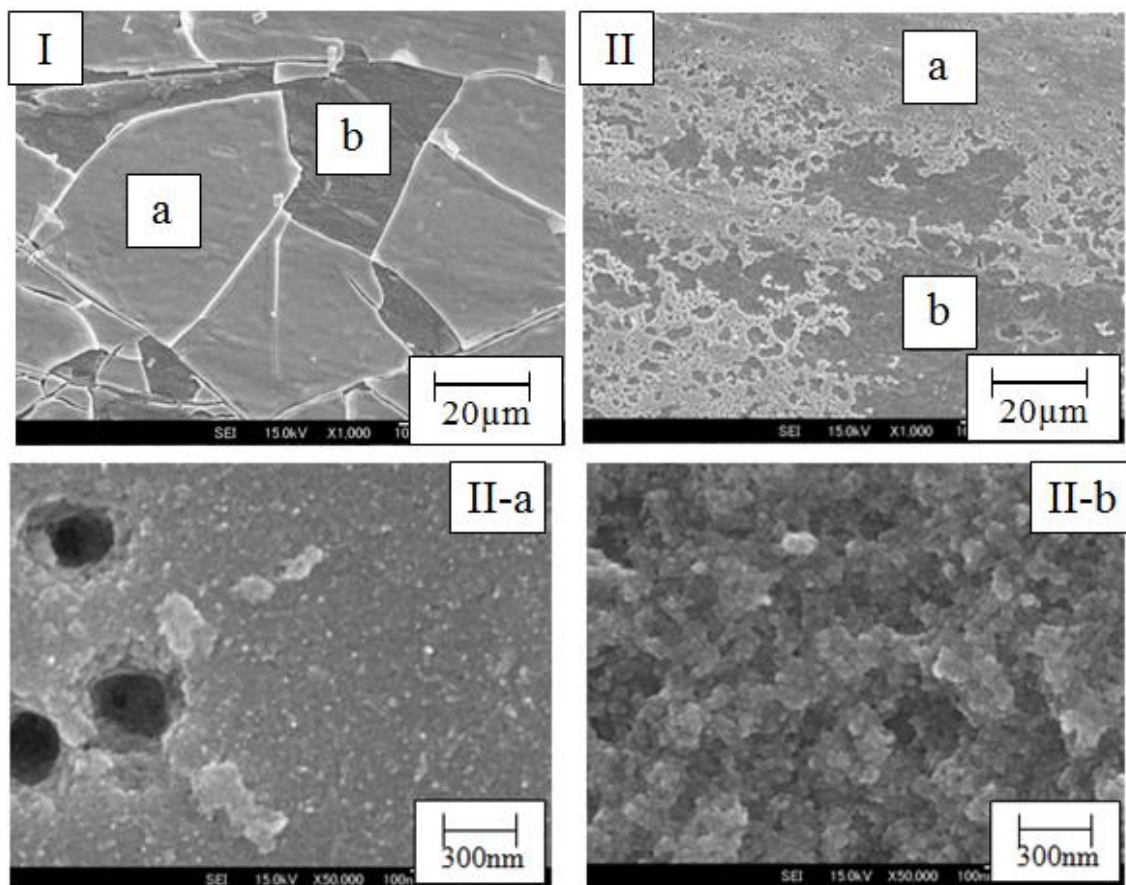


Fig.5-2 surface morphology of  $\text{IrO}_2$  electrode after electrolysis. I : cathodic electrolysis with  $-1 \text{ A/cm}^2$  for 13min, II : anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min after cathodic electrolysis with  $-1 \text{ A/cm}^2$  for 3min, II-a : (a)-area of electrode II, II-b : (b)-area of electrode II.

による電極の劣化は、カソード電解後のアノード電解中に触媒が電極表面から脱落することが分かっている。そのため、カソード電流密度が大きい場合でも、電極表面の触媒が著しく脱落していると考ええる。

そこで、カソード電流密度を大きくして劣化させた電極表面に残っている触媒層を観察した。 $-1\text{ A/cm}^2$  で3分間カソード電解した電極表面と、 $-1\text{ A/cm}^2$  でカソード電解後に  $1\text{ A/cm}^2$  でアノード電解した電極表面を Fig.5-2 に示す。第三章でのカソード電解による触媒の剥離の様子から、a 部に触媒が残っており、b 部で触媒が剥離していることが分かる。触媒はクラックに沿って剥離していることが分かる。第三章から、このような触媒の剥離は気体水素の発生が原因であることが分かっている。一方、 $-1\text{ A/cm}^2$  でカソード電解後に  $1\text{ A/cm}^2$  でアノード電解した電極表面では、a 部と b 部の二つの部分で構成されていることが分かる。a 部を観察すると (Fig.5-2(II-a))、 $10\text{nm}$  程度の結晶が確認されたことから、a 部は触媒層が残った部分であり、b 部 (Fig.5-2(II-b)) では Fig.4-3(I) と同じ形状の粒子が観察されたことから、b 部では触媒が脱落していることが分かる。したがって、カソード電流密度を大きくした時、電極表面に触媒が残っているにもかかわらず、電極は高いアノード電位を示すことが明らかとなった。しかし、残った触媒層には、直径  $300\text{nm}$  程度の孔が多く確認された。また、 $-1\text{ A/cm}^2$  でカソード電解した電極での触媒層の剥離の様子と比較すると、カソード電解後にアノード電解した電極の触媒の脱落は、カソード電解でのクラックに沿った触媒層の剥離とは異なり、局所的な触媒層の脱落であることが分かった。触媒層への孔の生成と触媒の脱落の様子から、カソード電解後のアノード電解中に孔が生成し、孔が生成することで電極表面に残っている触媒を脱落させ、また、周辺に孔が生成することで、中心の触媒をまとめて脱落させたと考ええる。このような触媒層表面への孔の生成による触媒の脱落は、アノード電解での触媒の脱落の様子 (Fig.2-4(II)) と異なることが分かる。したがって、 $-1\text{ A/cm}^2$  でカソード電解後に  $1\text{ A/cm}^2$  でアノード電解した電極に見られる触媒の脱落は、カソード電解またはアノード電解どちらの電極の劣化とも異なることが分かる。このような孔の発生の例はチタンの陽極酸化が挙げられる。チタンの陽極酸化の場合、孔の生成機構はまだ明らかにされていない<sup>3)</sup>が、チタンの陽極酸化で電圧が上昇すると表面に火花が発生するのが観察される<sup>2-4)</sup>。このことから、絶縁体にある強さ以上の電位を作用させた時、不連続的に絶縁性を失い、局所的に電流が流れるため、孔が生成すると考えられている<sup>5)</sup>。

Fig.5-1、5-2の結果から、 $-1\text{ A/cm}^2$ でカソード電解後に $1\text{ A/cm}^2$ でアノード電解した電極は電極表面に触媒が残っているにもかかわらず、高いアノード電位を示すことが分かっている。つまり、電極表面に残った触媒層は酸素発生触媒能を示さないことが分かる。表面に酸素発生触媒能を失った触媒層が形成されることで、チタンの陽極酸化のように、触媒層表面での酸素発生が妨げられ、触媒層内部から局部的に酸素が発生することで、表面の触媒層が孔状に脱落したと考える。また、 $-1\text{ A/cm}^2$ でカソード電解後の電極ではアノード電位は増加していないことから、カソード電解直後では触媒層表面は酸素発生触媒能を有しており、カソード電解後のアノード電解中に酸素発生触媒能が失われることが分かる。

カソード電流密度が大きいとき、アノード電解時に触媒層表面の酸素発生触媒能が失われることが分かった。そのため、触媒層内部から局部的に酸素が発生することで表面の触媒が脱落すると考えた。そこで、触媒層内部の酸素発生特性を調べるために、触媒層表面の触媒をぬぐい落すことで触媒層内部を露出させた電極の酸素発生特性を調べた。表面の触媒層を脱落させた電極のアノード分極曲線を Fig.5-3 に示す。表面の触媒を脱落させた電極は、脱落させる前の陰極化によって劣化した電極よりも低いアノード電位を示すことが分かった。つまり、陰極化により劣化した電極表面に残った触媒は酸素発生触媒能を持たず、触媒層の内部のほうが酸素発生に対して活性であることが明らかとなった。したがって、カソード電解後にアノード電解することで、触媒層表面から酸素発生触媒能が失われ、触媒層内部から局部的に酸素が発生することによって、表面の触媒層が脱落することが分かった。触媒層を構成している酸化イリジウムから酸素発生触媒能が失われていることから、カソード電解後にアノード電解することで酸化イリジウムの状態が変化していることが分かる。塩素発生用の酸化ルテニウム触媒をチタン基板に作製した不溶性アノードにおいて、塩素発生反応より貴な電位で酸素発生反応がおこることにより、酸化ルテニウムが高次の酸化物を形成することが劣化の原因であることを前章の考察で述べた。第四章から、陰極化による劣化は酸素発生反応が原因であることが分かっている。そのため、陰極化により酸化イリジウムから酸素発生触媒能が失われるのは、酸化ルテニウムの劣化と同じように、酸化イリジウムが酸素発生に対して不活性な高次の酸化物になるためだと考える。

### 3.2 酸素発生反応が与える陰極化による電極劣化への影響

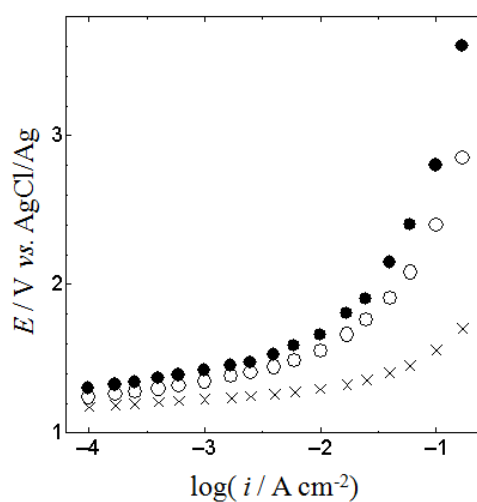


Fig.5-3 polarization curves of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis. ●: anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min, ○ : wipe out surface catalyst by hand, × : cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 13min.

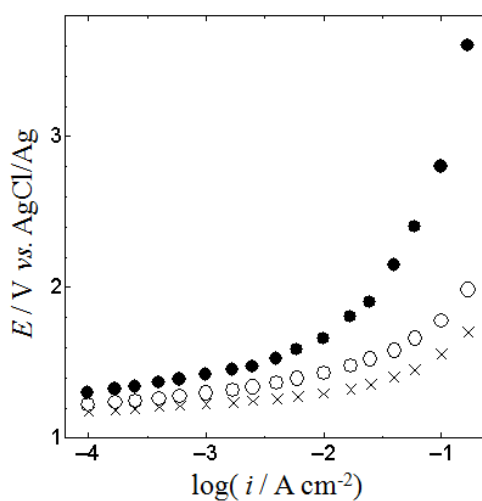


Fig.5-4 polarization curves of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis. ●: anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min in 0.7mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2). ○: anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min in 1.4 mol/dm<sup>3</sup> NaCl solution (pH1.2) after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2), ×: cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 13min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2).

そこで、酸化イリジウムの変化が酸化ルテニウムの変化と同等のものであるか検討した。まず、アノード電解時において酸素発生ではなく塩素発生させ、陰極化による劣化への影響を調べた。アノード電解時に pH1.2 に調製した  $1.4 \text{ mol/dm}^3 \text{ NaCl}$  水溶液を用いた電極のアノード分極曲線を Fig.5-4 に示す。カソード電解ではこれまでと同様に pH1.2 に調製した  $0.7 \text{ mol/dm}^3 \text{ Na}_2\text{SO}_4$  水溶液中で電解した。アノード電解時に食塩水で電解すると、10 分間電解しても著しく電解電圧が上昇しなかった。食塩水中でアノード電解した電極のアノード分極曲線を作製すると、硫酸ナトリウム水溶液中でアノード電解した場合に比べ、低いアノード電位を示すことが明らかとなった。したがって、カソード電解後に食塩水中でアノード電解すると、陰極化による劣化の影響が小さいことが分かる。食塩水中でアノード電解した場合、カソード電解直後よりもアノード電位が増加したのは、食塩水中でのアノード電解において、塩素発生反応と酸素発生反応が競争的に起こっており、塩化物イオンの電極表面への供給が不十分となるほどアノード電流密度が大きかったため、酸素発生反応の影響が大きくなったためであると考ええる。酸化ルテニウムでは、塩素発生条件において高次の酸化物の形成は抑制されるため、高い耐久性を示すことができる。カソード電解後のアノード電解において塩素発生反応させるとアノード電位は増加しにくいことから、陰極化による酸化イリジウム触媒の劣化は、貴な電位での酸素発生により酸化イリジウムが高次の酸化物を形成するためであると考ええる。

さらに、硫酸ナトリウム水溶液中に過酸化水素を添加して低い電位で酸素発生させることで、酸素発生反応の電位の影響を検討した。硫酸ナトリウム水溶液中にて  $-1 \text{ A/cm}^2$  でカソード電解後、過酸化水素を添加した pH1.2 の硫酸ナトリウム水溶液中でアノード電解した電極のアノード分極曲線を Fig.5-5 に示す。過酸化水素を含む場合、電解電圧は 10 分経過しても著しく上昇しなかった。カソード電解後に過酸化水素を含む電解液でアノード電解した電極のアノード分極曲線を作製すると、陰極化により劣化した電極よりも低いアノード電位を示すことが分かった。つまり、過酸化水素水を含む電解液でアノード電解すると、陰極化の影響が小さくなることが分かった。したがって、陰極化による劣化は貴なアノード電位での酸素発生であることが明らかとなった。そのため、陰極化による劣化は、貴な電位での酸素発生反応による酸化イリジウムの高次の酸化物の形成であると考ええる。酸化ルテニウムの場合、酸素発生反応の過程で以下の過程



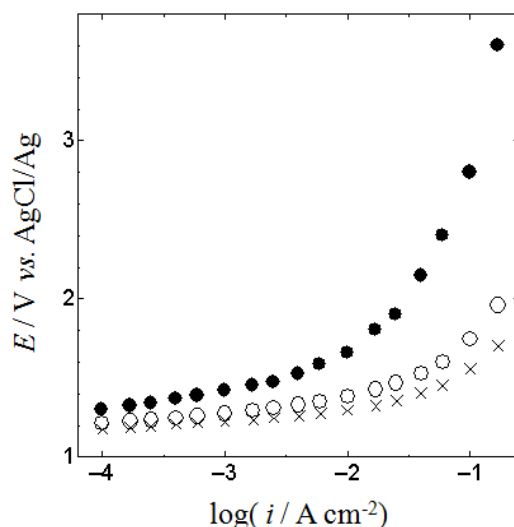
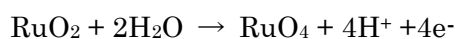


Fig.5-5 polarization curves of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis. ●: anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) after cathodic electrolysis with -1A/cm<sup>2</sup> for 3min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2), ○: anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) containing 25vol% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2), ×: cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2).



を経て酸素が発生することが報告されており、その際に作製される RuO<sub>4</sub>が電解液中に溶解するため、酸化ルテニウム触媒は塩素発生反応に比べ酸素発生反応では劣化しやすいことが報告されている<sup>8,9)</sup>。酸化イリジウムの場合、アノード電解において以下の反応のような高次の酸化物 IrO<sub>3</sub>を経由して酸素発生することが分かっている<sup>10)</sup>。



しかし、連続アノード電解において酸化イリジウムは比較的高い耐久性を示すことが分かっており、今回の結果のような酸化イリジウムの変化は連続的なアノード電解では起こらない。つまり、カソード電解後のアノード電解における貴な電位での酸素発生では、従来

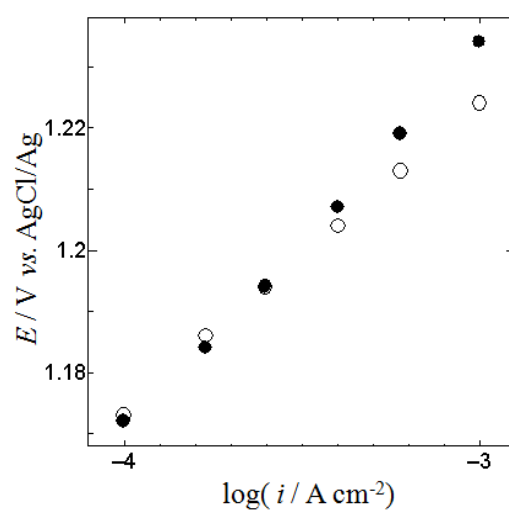


Fig.5-6 polarization curve of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2), ●: anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min, ○: cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min.

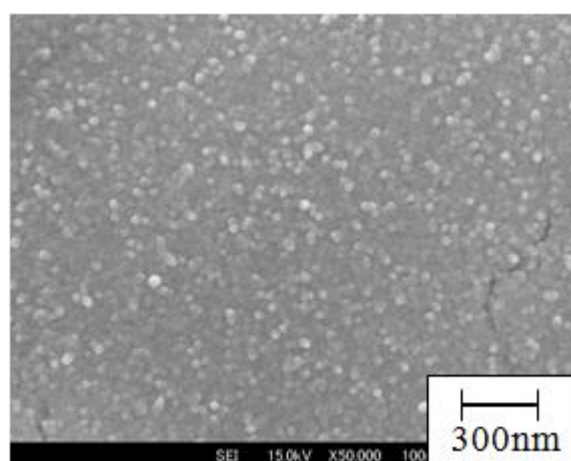


Fig.5-7 surface morphology of IrO<sub>2</sub> electrode after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2).

とは異なる酸素発生過程を経ることで、酸素発生触媒能を持たない化合物に変わると考える。

そこで、カソード電解後の電極の酸素発生反応における Tafel slope を作製し、酸素発生反応の過程の変化を検討した。アノード電解として  $1 \text{ A/cm}^2$  で 10 分間電解した電極とカソード電解として  $-1 \text{ A/cm}^2$  で 3 分間電解した電極の Tafel slope を Fig.5-6 に示す。アノード電解後、カソード電解後の電極の Tafel slope はそれぞれ  $62.5 \text{ mV/dec}$ 、 $50.6 \text{ mV/dec}$  であった。二つの Tafel slope の傾きを比較すると、アノード電解後とカソード電解後では傾きの大きさが異なることが分かる。既報<sup>11)</sup>から、酸化イリジウム系電極の Tafel slope の変化において、タンタルの添加による酸化イリジウム粒子の形状の変化が、酸素発生時の律速段階を変えるため、酸素発生反応の Tafel slope が変わると報告されている。そこで、カソード電解した後の電極表面の粒子を観察し、酸化イリジウム粒子の形状の変化を検討した。 $-1 \text{ A/cm}^2$  で 3 分間電解した電極表面に残った触媒層の粒子を Fig.5-7 に示す。電極表面は  $10\text{nm}$  程度の粒子で構成されていることが分かる。したがって、カソード電解しても、電極表面の粒子の形状は変わらないことが分かった。そのため、カソード電解後の電極では、Tafel slope はより小さい値を示したのは、律速段階が異なるためではなく、酸素発生機構が異なるためであることが明らかとなった。カソード電解後では、通常とは異なる酸素発生機構を示し、その過程を経ることで酸化イリジウムは酸素発生触媒能を失うと考える。カソード電解後に酸素発生機構が変わるのは、カソード電解時に電極表面で水素を発生させることで、電極表面に水素が吸着するためであると考ええる。

### 3.3 水素発生反応が与える陰極化による電極劣化への影響

そこで、カソード電解における水素の吸着の影響を検討した。第四章の結果から、陰極化による触媒劣化のカソード電解での原因は水素発生であることが分かっている。そのため、電極表面への水素の吸着がカソード電解における陰極化の原因であると考えた。これまではカソード電解時に pH1.2 に調製した硫酸ナトリウム水溶液を用いていた。そのため、吸着するイオンとして水素イオンとナトリウムイオンが考えられる。そこで、硫酸ナトリウムを含まない電解液でカソード電解することで、水素イオンの吸着の影響を検討した。カソード電解の際に用いる電解液には pH1.2 に調製した硫酸水溶液を用いた。カソード電

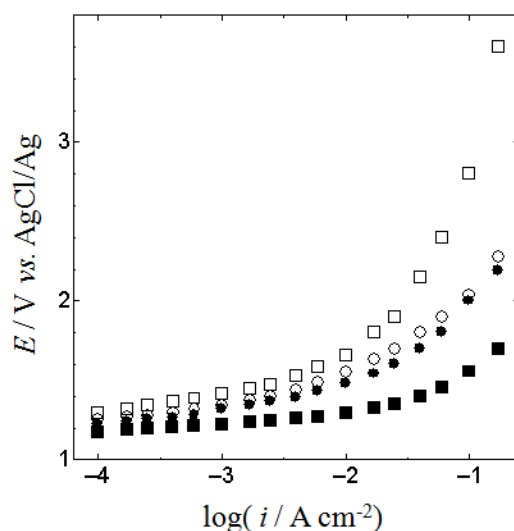


Fig.5-8 polarization curves of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis. ●: cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 13min in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2), ○: anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2), ■: cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 13min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2), □: anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2) after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min in 0.7 mol/dm<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution (pH1.2).

解時の電解液に pH1.2 の硫酸水溶液を用いた際の陰極化による電極の劣化の影響を Fig.5-8 に示す。pH1.2 の硫酸水溶液中で -1 A/cm<sup>2</sup> でカソード電解後の電極は、硫酸ナトリウム水溶液中でカソード電解後の電極よりも高いアノード電位を示した。硫酸水溶液中でカソード電解した際に、電極表面から触媒が剥離したため、酸素発生面積が減少したと考える。硫酸水溶液中でカソード電解後に硫酸ナトリウム水溶液中でアノード電解した電極は、硫酸水溶液中でカソード電解後の電極よりも高いアノード電位を示したが、陰極化により劣化した電極に比べ、アノード電位の増加は小さいことが分かる。つまり、硫酸水溶液中でのカソード電解では、陰極化による劣化は小さくなることが分かる。したがって、陰極化による劣化には、カソード電解時にナトリウムイオンが作用すると考える。

そこで、カソード電解時のナトリウムイオンの影響を検討するために、カソード電解時の

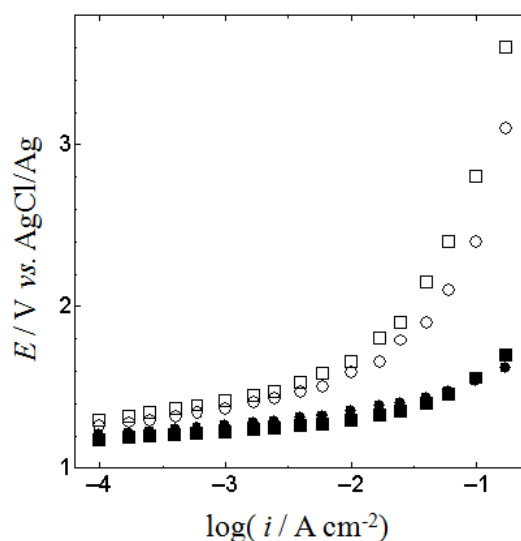


Fig.5-9 polarization curves of  $\text{IrO}_2$  electrode after electrolysis. ●: cathodic electrolysis with  $-1 \text{ A/cm}^2$  for 13min in  $1.4 \text{ mol/dm}^3$  NaOH solution, ○: anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min in  $0.7 \text{ mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH1.2) after cathodic electrolysis with  $-1 \text{ A/cm}^2$  for 3min in  $1.4 \text{ mol/dm}^3$  NaOH solution, ■: cathodic electrolysis with  $-1 \text{ A/cm}^2$  for 13min in  $0.7 \text{ mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH1.2), □: anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min in  $0.7 \text{ mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH1.2) after cathodic electrolysis with  $-1 \text{ A/cm}^2$  for 3min in  $0.7 \text{ mol/dm}^3$   $\text{Na}_2\text{SO}_4$  solution (pH1.2).

電解液に  $1.4 \text{ mol/dm}^3$  水酸化ナトリウム水溶液を用いた。カソード電解での電解液として水酸化ナトリウム水溶液を用いて陰極化を検討した結果を Fig.5-9 に示す。水酸化ナトリウム水溶液を用いてカソード電解した後、硫酸ナトリウム水溶液でアノード電解した電極は、陰極化により劣化した電極と同じ程度に高いアノード電位を示した。水酸化ナトリウム水溶液でのカソード電解後の電極は、硫酸ナトリウム水溶液でのカソード電解後の電極と同じ程度のアノード電位を示した。つまり、水酸化ナトリウム水溶液でカソード電解した電極は、カソード電解後のアノード電解によってアノード電位が増加したことが分かった。そのため、水酸化ナトリウム水溶液でカソード電解した場合にも、陰極化により電極が劣化することが分かった。したがって、陰極化による劣化には、カソード電解時にナトリウム

ムイオンが電極表面に作用することが分かった。Martelli らによっても、硫酸水溶液中では陰極化により電極は劣化しないことが分かっている。しかし、めっき液中に含まれる亜鉛やスズなどの金属が、カソード電解中の電極表面へ析出することが、陰極化による電極劣化の原因であると結論している<sup>12)</sup>。ところが、今回の結果から、ナトリウムのような水溶液中での電析ができない系でも、電極は陰極化により劣化することが分かった。水素発生時での電極表面へのナトリウムイオンの吸着が陰極化による劣化の原因と考える。ナトリウムイオンの吸着後、貴な電位での酸素発生により酸素発生触媒能を持たない酸化イリジウムに変化すると考える。

#### 第四節 結言

陰極化による触媒の劣化は触媒が酸素発生触媒能を失うためであり、酸素発生触媒能を持つ触媒層内部から局部的に酸素発生することで、表面の触媒層が脱落することが明らかとなった。また、劣化の条件として、カソード電解でのナトリウムイオンの吸着、アノード電解での貴な電位での酸素発生が挙げられる。

## 参考文献

- 1) 清水健一、小林賢三、表面技術、**46**、402 (1995)
- 2) J. C. Marchnoir, J. P. Loup and J. Masson, *Thin Solid Film*, **66**, 357 (1980)
- 3) J-L Delplancke and R. Winand, *Titan*, **1**, 584 (1987)
- 4) 伊藤征司郎、肥塚浩一、廣地通明、大中 隆、松永英之、羽田忠義、色材、**61**、599 (1988)
- 5) 羽田忠義、伊藤征司郎、松永英之、廣地通明、材料技術、**9**、334 (1991)
- 6) (社)表面技術協会編、表面技術便覧、581 (1998)
- 7) C. Iwakura, K. Hirao, H. Tamura, *Electrochim. Acta*, **22**, 329 (1977)
- 8) F. Hine, M. Yasuda, T. Noda, T. Yoshida and J. Okuda, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1439 (1979)
- 9) 日根文男、ソーダと塩素、**40**、497 (1989)
- 10) C. Mousty, G. Fóti, Ch. Comninellis, V. Reid, *Electrochimica Acta*, **45**, 451 (1999)
- 11) 川口健次、九州工業大学修士論文、2001 年 3 月
- 12) G. N. Martelli, R. Ornelas, G. Faita, *Electrochim. Acta*, **39**, 1551 (1994)

## 第六章 サイクリックボルタンメトリによる電解後の酸化イリジウムの評価

### 第一節 緒言

第五章から、カソード電解とアノード電解によって、酸化イリジウム電極から酸素発生触媒能が失われることが明らかとなった。そこで、それぞれの条件で電解後の酸化イリジウム電極をサイクリックボルタンメトリ(以下 CV)で測定することで、酸化イリジウム電極の電解による変化を評価した。

### 第二節 実験方法

#### 2.1 IrO<sub>2</sub>/Ti 電極の作製

IrO<sub>2</sub>/Ti 電極は 4.2.1 で述べた方法により作製した。

#### 2.2 定電流電解

定電流電解は 4.2.3 で述べた方法により測定した。

#### 2.3 電気化学測定

電気化学測定は 3.2.2 で述べた方法により測定した。

### 第三節 結果と考察

電解前と-1 A/cm<sup>2</sup>で3分間カソード電解後に測定した電極のCVの結果を Fig.6-1 に示す。電解前の CV の結果は Fig.3-5 と同じである。0 V より卑な電位で水素の吸着・脱着反応、水素発生反応が確認される。一方、0 V より貴な電位では0.6、0.9 Vにそれぞれ Ir(IV)/Ir(III)、Ir(V)/Ir(IV)の酸化還元反応であることが第三章から分かっている。

カソード電解後に測定した CV では、酸化波として-0.3, 0.5, 0.8 V にピーク電流が観察された。還元波としては 0.7 V にピーク電流が観察された。電解前と異なり、カソード電解後の電極では酸化側と還元側の走査した際に示す電流が非対称となった。カソード電解後の-0.3 V の酸化電流のピークは水素の酸化反応であり、その後の酸化電流から水素の脱離反応が確認される。0.5 V の酸化電流のピークは Ir(III)の酸化反応、0.8 V の酸化電流のピーク



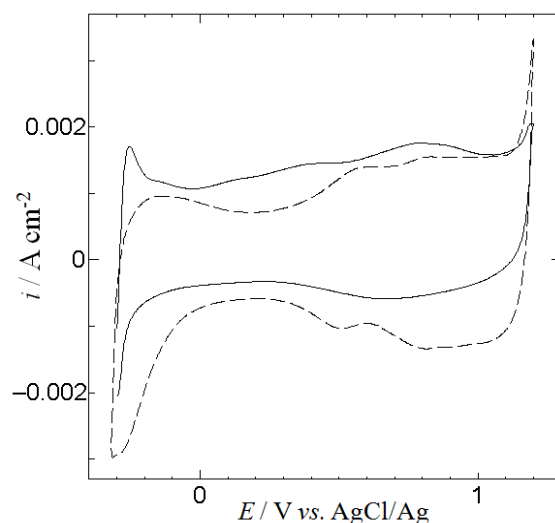


Fig.6-1 cyclic voltammograms (100 mV/s) of IrO<sub>2</sub> electrode line : after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min, dot line : before electrolysis.

は Ir(IV)の酸化反応であると思われる。還元波では、0.7 V のピーク電流は価数が不明ではあるが、イリジウムの還元反応であると思われる。0 V から卑な電位では水素の吸着反応と水素発生反応が確認された。カソード電解後の電極は酸化イリジウムの酸化還元反応を示す電位において酸化波と還元波で非対象であり、電解前と異なる CV の結果を示すことが明らかとなった。

カソード電解後、二回目に測定した CV の結果を Fig.6-2 に示す。酸化波、還元波共に 0 V より卑な電位では一回目、二回目は同じような挙動を示した。しかし二回目の測定で、酸化波では 0 V から貴な電位において、0.7 V まで電流の増加を示すものの、0.7 V から 1.0 V まで一定の電流値を示し、一回目のような酸化イリジウムの酸化還元反応を示すピーク電流は確認されなかった。一方、0 V より貴な電位での還元波では一回目の測定では測定されなかった 1.2 V での還元電流が確認された。その後、電流は少しずつ増加し、0.7 V にピーク電流を示した。酸化イリジウムの酸化還元反応を示す 0 ~ 1.0 V の電位において一回目に比べ、二回目の測定結果の酸化波、還元波の形は対称的となった。一回目と二回目の走査の差から、カソード電解後の電極には、カソード電解によって酸化反応に対して活性な酸化イリジウム種が生成し、その活性な酸化イリジウム種がまず酸化され、1.2 V に還元電流

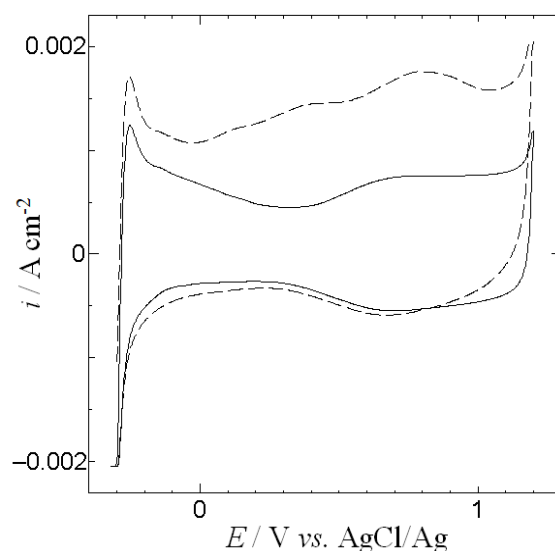


Fig.6-2 cyclic voltammograms (100 mV/s) of IrO<sub>2</sub> electrode. dot line : first sweep after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min, line : second sweep after cathodic electrolysis.

として現れるイリジウム種になることが分かる。第四、五章から、カソード電解後にアノード電解することで触媒が劣化することが分かっている。そのため、カソード電解後のアノード電解における変化として比較する対象は、カソード電解直後の結果からの変化ではなく、二回目が示す結果からの変化を考察する必要があると考える。

カソード電解後に二回目に走査した CV の結果と、カソード電解後に 1 A/cm<sup>2</sup> でアノード電解した電極の CV の結果を Fig.6-3 に示す。まず酸化波では、カソード電解後にアノード電解した電極では、水素の酸化反応を示す 0 V より卑な酸化波のピークが、カソード電解後よりも減少した。また、0 V より貴な電位での酸化イリジウムの酸化波の挙動はカソード電解後に二回目に走査した結果とほぼ同じ軌道を示した。還元波では、1.0~1.2 V においてカソード電解後よりも小さな還元電流を示し、0.45 V 付近に酸化イリジウムの還元を示すピーク電流が、さらに卑な電位で還元電流の増加が確認された。カソード電解後にアノード電解した場合、カソード電解後よりも酸素発生触媒能が悪化していることが第五章で分かっている。このときの酸化イリジウムの変化として、1.0~1.2 V 付近の還元波のピークがなくなったことが挙げられる。一方、0.45 V から卑な電位において、酸素還元反応が報告さ

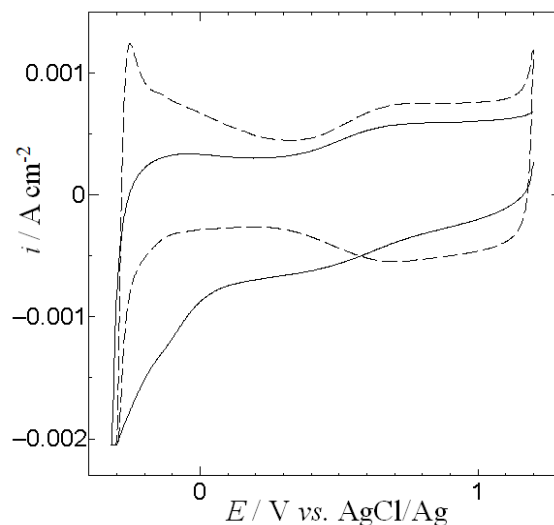


Fig.6-3 cyclic voltammograms (100 mV/s) of IrO<sub>2</sub> electrode. line : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min, dot line : second sweep after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min.

れている<sup>1,2)</sup>。したがって、還元波での 0.45 V から卑な電位で増加する還元電流より、カソード電解後とは異なり、カソード電解後にアノード電解した電極には酸素還元特性を有していることが分かる。カソード電解後にアノード電解した電極において酸素還元特性を有しているのは、アノード電解によって酸素発生したためであると考えられる。

そこで、アノード電解後の電極の酸素還元特性を調べた。1 A/cm<sup>2</sup> で 10 分間アノード電解した電極の CV の結果を Fig.6-4 に示す。酸化波は電解前とほぼ同じ挙動を示すことが分かる。一方、還元波での酸化イリジウムの還元反応を示すピークは卑な電位へシフトし、0.4 V 付近でカソード電流の増加が確認される。しかし、カソード電解後にアノード電解した電極の結果と比較すると、アノード電解のみの場合では 0.4 V のピーク後で電流は減少しているのに対し、カソード電解後にアノード電解した電極では、0.45 V でのピーク後から電流は増加している。そのため、アノード電解のみよりも、カソード電解後にアノード電解した触媒の方が酸素還元反応に対して活性となることが分かった。

カソード電解後にアノード電解した電極の二回目の測定結果を Fig.6-5 に示す。二回目の走査では 0.5 V に還元電流のピークが確認され、電解直後で確認された 0~0.4 V の還元波の

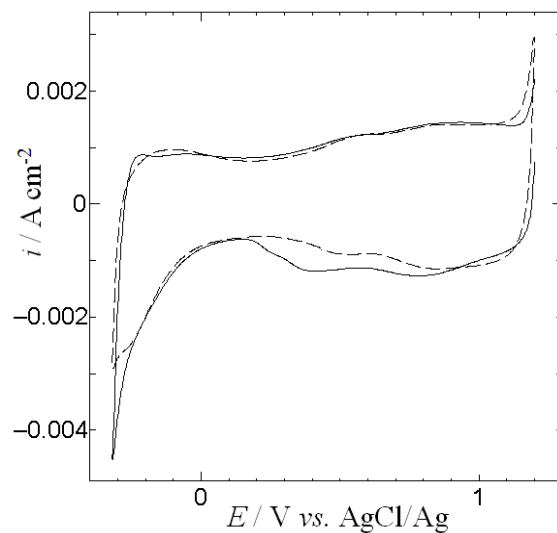


Fig.6-4 cyclic voltammograms (100 mV/s) of  $\text{IrO}_2$  electrode. line : after anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min, dot line : before electrolysis.

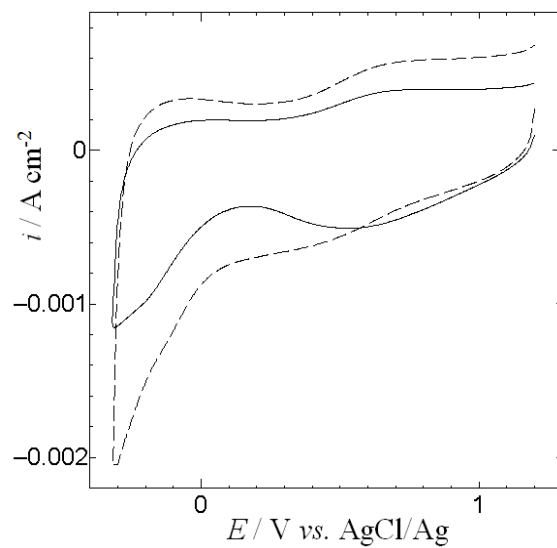


Fig.6-5 cyclic voltammograms (100 mV/s) of  $\text{IrO}_2$  electrode after electrolysis. dot line : first sweep after anodic electrolysis with  $1 \text{ A/cm}^2$  for 10min after  $-1 \text{ A/cm}^2$  for 3min, line : second sweep after electrolysis.

電流増加は確認されなかった。したがって、カソード電解後にアノード電解した電極が示した酸素還元反応は、アノード電解時に触媒表面に吸着していた酸素の反応であり、電解液中の酸素の還元ではないことが分かる。つまり、カソード電解後のアノード電解後には発生した酸素が触媒表面に吸着していることが分かる。

カソード電流密度を $-100\text{ mA/cm}^2$ とし、アノード電流密度を $1\text{ A/cm}^2$ とした時の電極のCVの結果をFig.6-6に示す。比較のために、カソード電流密度が $-1\text{ A/cm}^2$ のときの結果も示す。カソード電流密度が $-100\text{ mA/cm}^2$ の場合、カソード電解後にアノード電解した電極の、酸化イリジウムの酸化状態を示すピーク部分は酸化波と還元波では、カソード電流密度が $-1\text{ A/cm}^2$ の時とは異なり、対照的な結果となる。 $0.5\sim 1.2\text{ V}$ の還元波のピーク電流はカソード電流密度が大きいときに比べ大きいことが分かる。したがって、カソード電流密度が大きいときとは異なる酸化イリジウムの状態であることが分かる。また、 $0.45\text{ V}$ より卑な電位で酸素還元電流は確認されなかった。つまり、カソード電流密度が小さいときでは、電極表面に残った触媒は酸素還元特性を示さないことが分かる。また、分極曲線の結果から、カソード電流密度が小さいときには触媒の脱落が顕著ではあるものの、電極表面に残った触媒は酸素発生特性を示す。一方、カソード電流密度が大きいとき、電極表面に触媒が残っているものの、酸素発生特性を示さない。両者の違いをCVの結果での酸化イリジウムの状態を表すピークで比較すると、還元波における $0.5\sim 1.2\text{ V}$ までのピークであることが分かる。したがって、 $0.5\sim 1.2\text{ V}$ までの還元波が触媒の酸素発生特性を示すと考える。つまり、 $0\text{ V}$ から貴な電位での酸化イリジウムの酸化還元反応を示すピーク電流において、それぞれのピーク電流がイリジウムの酸化還元反応を示すのではなく、酸素発生触媒能を示す酸化イリジウムの状態を示すと考える。例えば $0.5\sim 1.2\text{ V}$ のピーク電流が酸素発生反応、 $0\sim 0.5\text{ V}$ までのピーク電流が酸素還元反応に対する触媒活性を示すと考える。また、カソード電流密度の大きさによって、カソード電解後にアノード電解した電極において、還元への走査開始直後の $1.2\text{ V}$ から還元電流の差が確認されることから、 $1.0\text{ V}$ よりも貴な電位で酸化イリジウム特性を示す異なる酸化還元反応を有していると考えられる。また、カソード電流密度が小さい方が、アノード分極曲線において低いアノード電位を示すことから、酸素発生特性に対して活性な触媒が、酸素還元反応に対して活性であるとは限らないことが分かる。

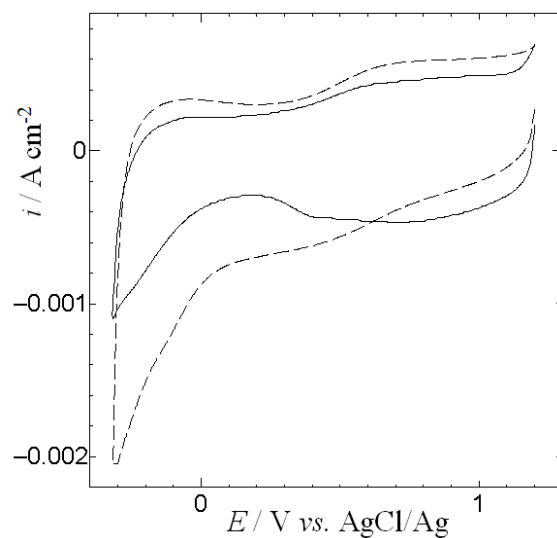


Fig.6-6 cyclic voltammograms (100 mV/s) of IrO<sub>2</sub> electrode, line : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min after cathodic electrolysis with -100 mA/cm<sup>2</sup> for 30min, dot line : anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min after cathodic electrolysis with -1 A/cm<sup>2</sup> for 3min

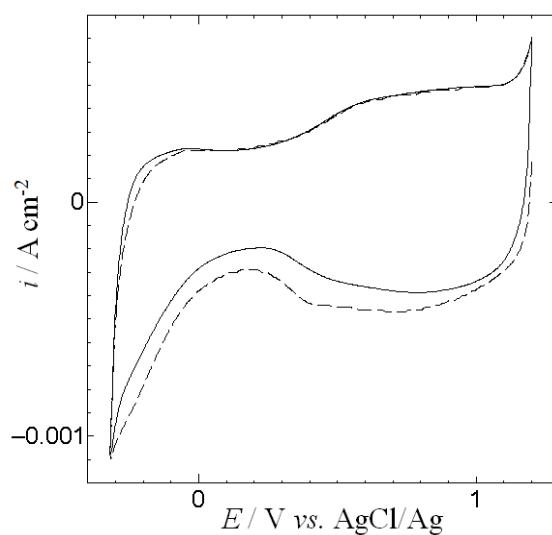


Fig.6-7 cyclic voltammograms (100 mV/s) of IrO<sub>2</sub> electrode after electrolysis. dot line : first sweep after anodic electrolysis with 1 A/cm<sup>2</sup> for 10min after -100 mA/cm<sup>2</sup> for 30min, line : second sweep after electrolysis.

カソード電流密度が $-100\text{ mA/cm}^2$  のとき、カソード電解後にアノード電解した電極について、二回目を測定すると  $0.45\text{ V}$  より卑な電位においてアノード電解直後よりも還元波の電流が減少した(Fig.6-7)。したがって、カソード電流密度が小さいときでも酸素還元反応を示し、電極表面に酸素が吸着していることが分かる。しかし、カソード電流密度が大きいときに比べ  $0.45\text{ V}$  からの還元電流の増加は確認されなかった。これは、Fig. 6-4 に示したように、アノード電解後の結果と同じである。したがって、カソード電流密度が小さいとき、カソード電流密度が大きいときに比べ、酸素還元反応に対する活性は劣ることが分かる。カソード電流密度が大きいとき、カソード電解後にアノード電解した電極の表面には触媒が残っている。一方で、カソード電流密度が小さいとき、電極表面からほとんど触媒は脱落した。したがって、カソード電流密度が大きい電極では残った触媒において、酸素還元反応に対して活性であることが分かる。

$-1\text{ A/cm}^2$  でカソード電解後に  $1\text{ A/cm}^2$  でアノード電解すると、電極表面に触媒を残したまま、電極のアノード電位は大きくなる。CV で酸化イリジウムの状態を測定すると、カソード電解後において、酸化イリジウムの酸化還元反応を示すピーク電流がなくなり、さらにアノード電解すると  $0.5\sim 1.0\text{ V}$  の還元電流が大きく減少することが明らかとなった。また、電極表面にアノード電解で発生させた酸素が電極表面に吸着しており、酸素還元反応に対して活性になることが明らかとなった。つまり、カソード電解、カソード電解後にアノード電解することで、酸化イリジウムの状態と触媒特性が変わることが分かった。

#### 第四節 結言

カソード電解によって、電解前に観察された酸化イリジウムの酸化還元反応を示すピーク電流が減少し、 $0.7\sim 1.0\text{ V}$  までほぼ一定の酸化還元電流を示す。カソード電流密度が大きいとき、さらにアノード電解すると  $0.5\sim 1.2\text{ V}$  の還元電流が減少し、酸素還元反応に対して活性化する。

#### 参考文献

- 1) Y. Takasu, N. Yoshinaga, W. Sugimoto, *Electrochemistry Communications*, **10**, 668 (2008)
- 2) N. Yoshinaga, W. Sugimoto, Y. Takasu, *Electrochimica Acta*, **54**, 566 (2008)



## 第七章 チタン基板の陽極酸化による電極の耐久性の向上

### 第一節 緒言

酸化イリジウム系電極において水素が発生した後に、電解電位が逆転して酸素が発生すると、酸化イリジウムの酸素発生に対する触媒能が著しく低下する。この原因は電極表面からの触媒層の脱落に関係することを第 4, 5 章で明らかにした。したがって、電極の耐久性を向上させるためには、電極からの触媒の脱落を抑制する方法を開発することが必要となる。

本章では、触媒の脱落を抑制する方法として、チタン基板の前処理を改良して電極の長寿命化を試みた。工業的にはチタン基板の前処理として、通常はシュウ酸エッチングが行われている<sup>1)</sup>。チタン基板をシュウ酸に浸漬すると、表面がエッチングされ、凹凸を有する表面となる。チタン基板表面に作製された凹凸が、アンカー効果によって触媒の脱落を抑制し、電極の耐久性は向上すると考えられている<sup>1)</sup>。

しかし、この前処理を施したチタン基板上の形成した酸化イリジウム系電極を周期的逆転 (PR) 電解すると、電極の耐久性が著しく低下することが報告されている<sup>2~4)</sup>。この問題を解決するため、本章ではチタン基板の表面形態のアンカー効果を高め、電極の耐久性を向上することを目的とした。すなわち、チタン基板に対する新しい表面改質法を開発する必要があると考え、チタンの陽極酸化法について研究した。チタンを陽極酸化すると、多数の孔を持つチタンの酸化被膜が形成されることが知られている<sup>5)</sup>。陽極酸化により生じる孔中にも触媒層を形成できると、アンカー効果が高まり、チタン基板から触媒層が脱落することを防止でき、その結果として酸化イリジウム系電極の周期的な逆転電解に対する耐久性が向上することを期待した。

さらに、孔中への触媒の形成の促進による電極寿命の向上を期待して、塗布液に界面活性剤を添加してその塗布液を用いて電極を作製し、電極の寿命を測定した。界面活性剤にはドデシル硫酸ナトリウムを用い、ドデシル硫酸ナトリウムの濃度が 0.1vol/vol となるように加えた。

### 第二節 実験方法

#### 2.1 チタン基板の陽極酸化

### 2.1.1 陽極酸化に用いた溶液

チタン基板を陽極酸化する方法は多数報告されており<sup>5-7</sup>、使用する溶液や電解条件により、チタン表面に形成される酸化物の形態が異なることが知られている。本章では、陽極酸化後の形態に関する報告<sup>5-7</sup>を参考にして、アンカー効果を期待できる孔の形態やサイズを考慮して Table 7-1 に示したフッ化アンモニウムと硫酸アンモニウムを含む混合溶液、および硫酸水溶液を用いた。

電解液はフッ化アンモニウム(和光純薬製 試薬特級)と硫酸アンモニウム(和光純薬製、試薬特級)を用いて、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 、 $0.15\sim 0.5 \text{ mol/dm}^3$   $\text{NH}_4\text{F}$  に調製した。また、硫酸水溶液には濃硫酸（和光純薬製 試薬特級）を用いて、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  に調製した水溶液を用いた。

### 2.1.2 陽極酸化の条件

チタン基板( $10\times 50 \text{ mm}$ )の上部をチタン線でスポット溶接し、アセトンで超音波脱脂した。リード線であるチタン線は、測定データへの影響を避けるため、チューコーフローシールテープ(中興化成工業製 ASF-110)で被覆した。対極には白金板 ( $20\times 60 \text{ mm}$ ) を用い、作用極との間隔は  $30 \text{ mm}$  と一定にした。

陽極酸化は冷却水循環装置(東京理化工機製、NCA-400A)を用いて  $20^\circ\text{C}$  に保った循環水浴中にセルを静置し、直流定電圧・定電流電源(高砂製作所製 EX-375H2 または KENWOOD TMI 製 TEXIO PA250-0.42B)を使用し、定電流  $10 \text{ mA/cm}^2$  で陽極酸化した。 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  硫酸水溶液のときには  $190 \text{ V}$  に達するまで、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  硫酸アンモニウムと  $0.15 \text{ mol/dm}^3$  フッ化アンモニウム水溶液のときには  $10 \text{ V}$  に達した時点で定電圧制御に切り替え、陽極酸化した。

## 2.2 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$ 電極の作製

### 2.2.1 塗布液の調製

塗布液は、次の方法により調製した。

まず、五塩化タンタル  $1.3133 \text{ g}$  を (H.C.Starck GmbH&Co.KG 製) を塩酸（和光純薬製 試薬特級） $3 \text{ cm}^3$  で溶解し、そこに塩化イリジウム(IV)酸六水和物（フルヤ金属製 Ir 含有量  $37.47 \%$ ） $7.3629 \text{ g}$  を加え、n-ブタノール（関東化学製 試薬特級） $47 \text{ cm}^3$  により完全に溶解

した。なお、塗布液中の金属換算濃度はイリジウムとタンタルの総量が  $70 \text{ mg/dm}^3$  (Ir : Ta のモル比は 80 : 20) となるように調製した。このような方法で調整した塗布液は、吸湿性が高いため、冷蔵庫中で保存した。

界面活性剤を塗布液に添加する場合、界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウム(和光純薬製 試薬一級)を 0.1 vol/vol となるように添加した。

### 2.2.2 熱分解法による触媒層の焼成

$\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  電極は、Fig.7-1 に示したように前処理したチタン基板に塗布液を塗布し、熱分解法により作製した。すなわち、まずチタン基板に塗布液を  $20 \text{ } \mu\text{dm}^3$  を均一に塗布した後、常温で 10 分間乾燥した。その後、乾燥用電気炉を用いて  $120^\circ\text{C}$  で 10 分間乾燥し、さらに空気雰囲気中の電気炉中において  $470^\circ\text{C}$  で 20 分間熱分解した。なお、電気炉に流入する空気を加熱することで、電気炉内部の温度分布を均一にした。

以上の操作を 5 回繰り返して作製した電極を使用に供した。

## 2.3 電極の寿命試験

作製した  $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  電極の耐久性は、アノード電解とカソード電解を交互に繰り返す PR 電解により調べた。PR 電解には Fig.7-2 に概略を示したセルを使用した。 $\text{IrO}_2\text{-Ta}_2\text{O}_5/\text{Ti}$  電極は上部をチタン線でスポット溶接した。電解液には硫酸で pH1.2 に調製した  $0.7 \text{ mol/dm}^3$  硫酸ナトリウム水溶液を使用した。チタン線にはチューコーフローシールテープ (中興化成工業製 ASF-110) を巻き、保護した。対極には白金板を用い、作用極と対極の間隔は 30 mm と一定にした。

PR 電解には、ポテンショ／ガルバノスタット、ファンクションジェネレーター（北斗電工株式会社製 ARBITRARY FUNCTION GENERATOR HB-105 or HB-305）を用い、電解電圧をデータロガー（GRAPHTEC 社製 GL800）で測定した。電解条件は、アノード電流密度  $1 \text{ A/cm}^2$ 、カソード電流密度  $-0.1, -0.2 \text{ A/cm}^2$ 、パルス幅をそれぞれ 60, 600 s、電解浴は  $50^\circ\text{C}$  の静止浴とした。電極の寿命は両極間の電解電圧が初期値から 5V 上昇するまでの時間とした。

## 2.4 基板と電極の観察

前処理後のチタン基板と電極は 2.2.3 と同様にして観察した。

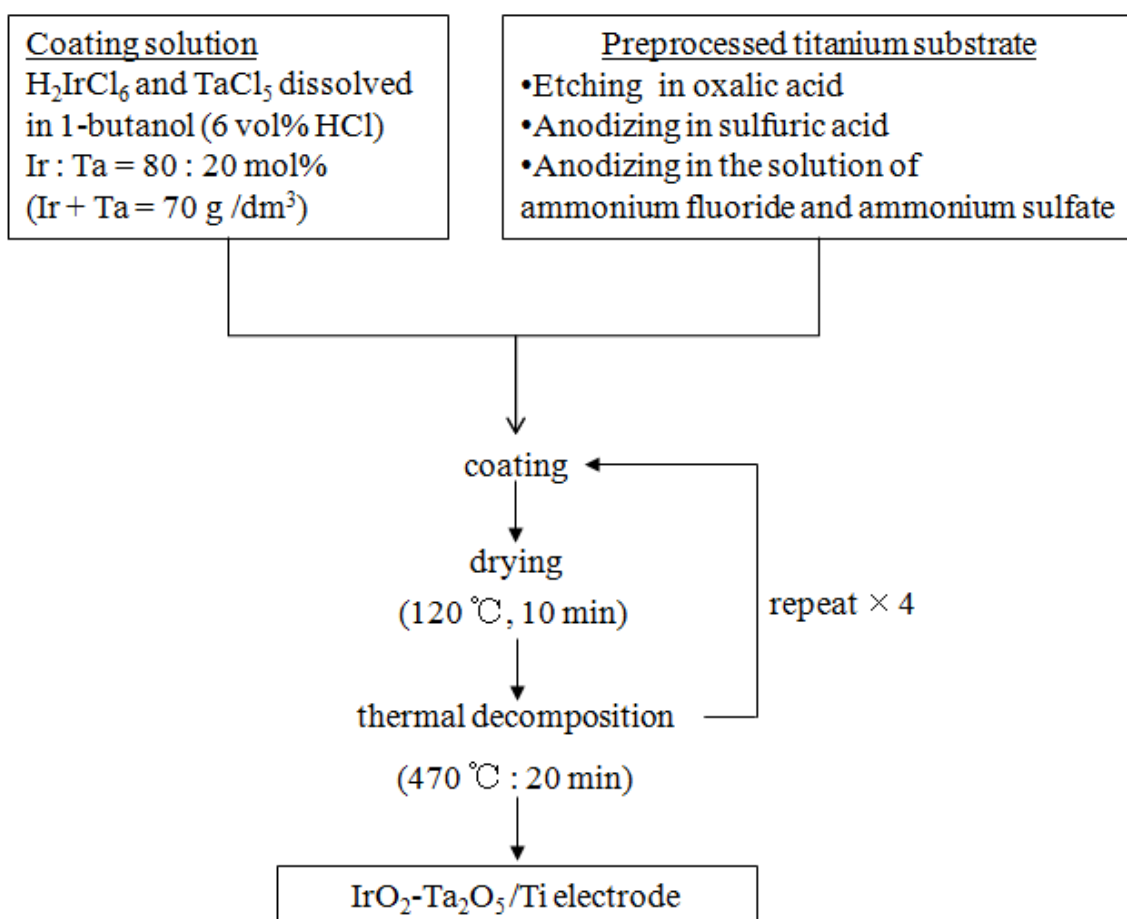


Fig.7-1 Preparation procedure of IrO<sub>2</sub>-Ta<sub>2</sub>O<sub>5</sub>/Ti electrode

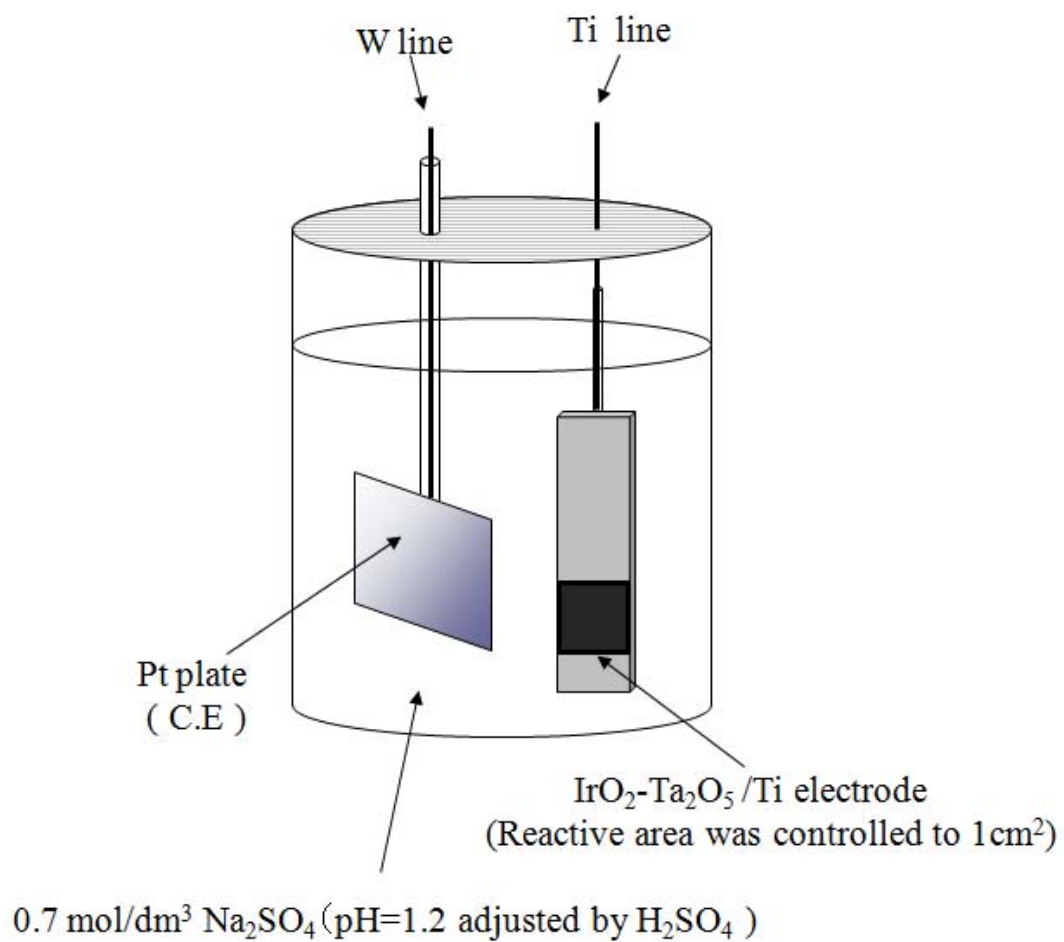


Fig.7-2 Schematic drawing of a cell for PR electrolysis

### 第三章 結果と考察

#### 3.1 電極寿命

それぞれの条件で前処理したチタン基板を用いて作製した電極の、耐久試験における平均の寿命を Table 7-1 に示す。前処理としてシュウ酸エッチングした場合、電極の寿命は  $85 \pm 30$  時間、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  硫酸ナトリウムと  $0.15 \text{ mol/dm}^3$  フッ化アンモニウムで陽極酸化した場合は 854 時間、硫酸水溶液中で陽極酸化した場合は  $132 \pm 50$  時間、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  硫酸ナトリウムと  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  フッ化アンモニウムで陽極酸化した場合は 1344 時間を示した。シュウ酸エッチングしたチタン基板を用いた電極 I に比べて、陽極酸化したチタン基板を用いた電極 II, III, IV はより長い電極寿命を示した。電極 II, III, IV のなかで電極寿命が最も短い電極 III でも、電極 I に対して約 1.5 倍の寿命を示し、最も長い電極 IV では寿命が約 15 倍となることが分かった。したがって、チタン基板の陽極酸化により電極の耐久性が向上し、その効果は陽極酸化の条件により異なることが判明した。

チタン基板を陽極酸化すると、表面に多数の孔を持つチタン酸化物被膜が形成されることが知られている<sup>5-7</sup>。このような多孔質状のチタン酸化物被膜に触媒層を形成すると、塗布液が孔中に浸透し、焼成することにより、酸化物被膜の孔中にも触媒が形成される可能性が高いと考えられる。孔中に形成された触媒はチタン酸化物皮膜上に形成する触媒層と結合し、チタン基板と触媒層との密着性が増すと考えられる。すなわち、アンカー効果によりチタン基板からの触媒層の脱落が抑制され、電極の耐久性が向上したと考えられる。

#### 3.2 陽極酸化

陽極酸化の条件によって形成するチタン酸化被膜の形態が異なるため、チタン基板と触媒層との密着力が異なり、電極の耐久性に影響すると考えられる。たとえば、チタン酸化物で構成された酸化物被膜に孔が多いほど、触媒層を作製する際に孔中に浸透する塗布液量が多くなり、孔中に形成される触媒量が増す。その結果、基板表面上に形成される触媒層と結合したチタン酸化物層内に形成した触媒塊の数が増加し、アンカー効果が高まり、電極の寿命が長くなると考えられる。本研究で検討した条件で処理したチタン基板表面を Fig.7-3 に示す。Fig.7-3(a)からチタン基板表面をシュウ酸で処理すると、チタンの表面がエッチングされ、凹凸のある形状に変化することが分かる。チタン基板を陽極酸化すること

Table 7-1 Lifetime of the electrode with four pretreatment methods of titanium substrate

Electrode	Pretreatment method	Average Lifetime ( $t_{Ave}/h$ )
I	Etching in the solution containing 10 wt % oxalic acid	$85 \pm 30$
II	Anodizing in the solution containing $1.0 \text{ mol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $0.15 \text{ mol/dm}^3 \text{NH}_4\text{F}$ at 20 V for 2 hours	854
III	Anodizing in the solution containing $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{H}_2\text{SO}_4$	$132 \pm 50$
IV	Anodizing in the solution containing $1.0 \text{ mol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ and $0.5 \text{ mol/dm}^3 \text{NH}_4\text{F}$ at 10 V for 2 hours	1344

PR electrolysis condition:  $i_a = 1 \text{ A/cm}^2$ ,  $i_c = -0.1 \text{ A/cm}^2$ ,  $t_a = t_c = 60 \text{ s}$

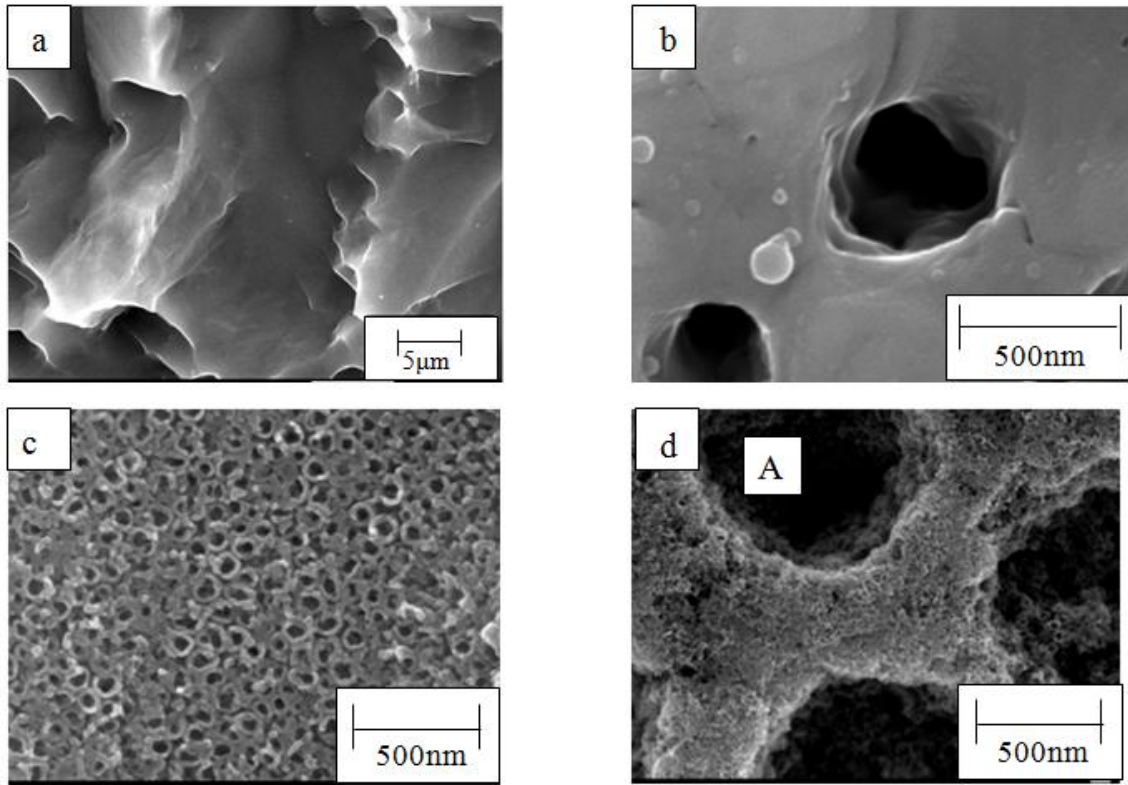


Fig.7-3 Surface morphology of titanium substrate after pretreatment.

a : Etched in the solution containing 10wt% oxalic acid for 1 hour at 90°C.

b : Anodized in the solution containing 0.5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 190V.

c : Anodized in the solution containing 1.0 mol/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.15 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F at 20V for 2 hours.

d : Anodized in the solution containing 1.0 mol/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F at 10V for 2 hours.



により形成される表面形態はシュウ酸処理とは異なり、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  硫酸水溶液中でチタン基板を陽極酸化した場合には、Fig. 7-3(b)から明らかなように、表面に形成された酸化物層に直径が  $100 \sim 200 \text{ nm}$  程度の孔が形成された。一方、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸アンモニウムと  $0.15 \text{ mol/dm}^3$  のフッ化アンモニウム混合水溶液中で陽極酸化すると、Fig. 7-3(c)に示したように、直径  $100 \text{ nm}$  以下の孔がチタン酸化物層の全面に形成された。また、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  硫酸アンモニウムと  $0.15 \text{ mol/dm}^3$  フッ化アンモニウム混合水溶液中で陽極酸化した方が、孔の存在密度が高いことも判明した。この混合溶液中のフッ化アンモニウム濃度を  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  に濃くすると、Fig. 7-3(d)に示したように、直径  $10 \text{ nm}$  程度の小さな穴と、直径  $1 \mu\text{m}$  程度の孔 A が混在する形状に変化した。また、より径が小さい孔は、フッ化アンモニウムの濃度が低い場合よりも、存在する密度はさらに高くなることも分かった。

陽極酸化するとチタン基板表面には孔が存在する酸化物層が形成され、溶液や電解条件を変えることにより、様々な形態のチタン酸化物が得られることが分かった。Table 7-1 に示したように、陽極酸化したチタン基板を用いて作製した電極では寿命が延びたことから、電極の耐久性には、チタン酸化物被膜の孔中に触媒層が形成されることでアンカー効果が高くなり、触媒層のチタン基板からの脱落が抑制されたと考えられる。また、陽極酸化時の条件により電極の耐久性が異なる理由として、チタン酸化物層の形状により、アンカー効果への影響が変わることが考えられる。たとえば、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸水溶液中で陽極酸化した場合に比べ、硫酸アンモニウムとフッ化アンモニウム混合水溶液を用いた場合は、チタン酸化被膜に存在する孔の密度が高くなるため、塗布液がより孔中へ浸透しやすくなり、孔中に触媒が形成されやすくなると考えられる。したがって、硫酸アンモニウムとフッ化アンモニウム混合水溶液中で陽極酸化したチタン基板の方が、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸水溶液中で陽極酸化した場合に比べ、より強いアンカー効果を示すため、電極寿命がより長くなったと考えられる。

### 3.3 触媒の構造

アンカー効果の強さを検討するために、電極断面を観察し、孔中への触媒層の形成具合を観察した。まず、シュウ酸エッチングしたチタン基板とそれを用いて作製した電極の断面を観察した。Fig.7-4 に示したように、シュウ酸エッチングしたチタンでは、基板上に微

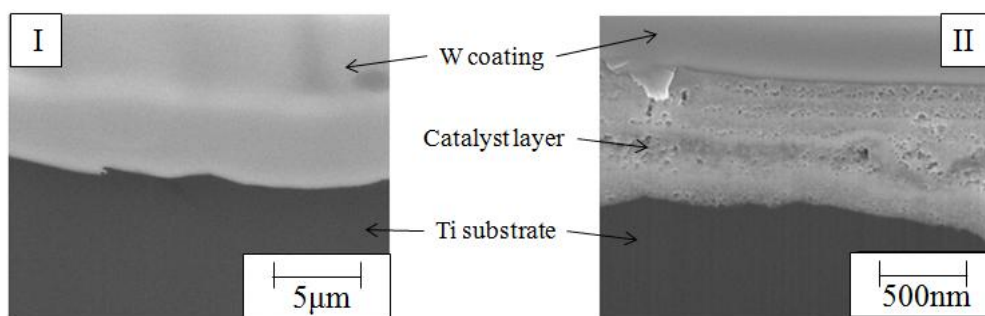


Fig.7-4 Cross section of titanium substrate and the electrode

I : Etched in the solution containing 10 wt% oxalic acid for 1 hour at 90°C

II : Electrode of which substrate was pretreated on the condition of I

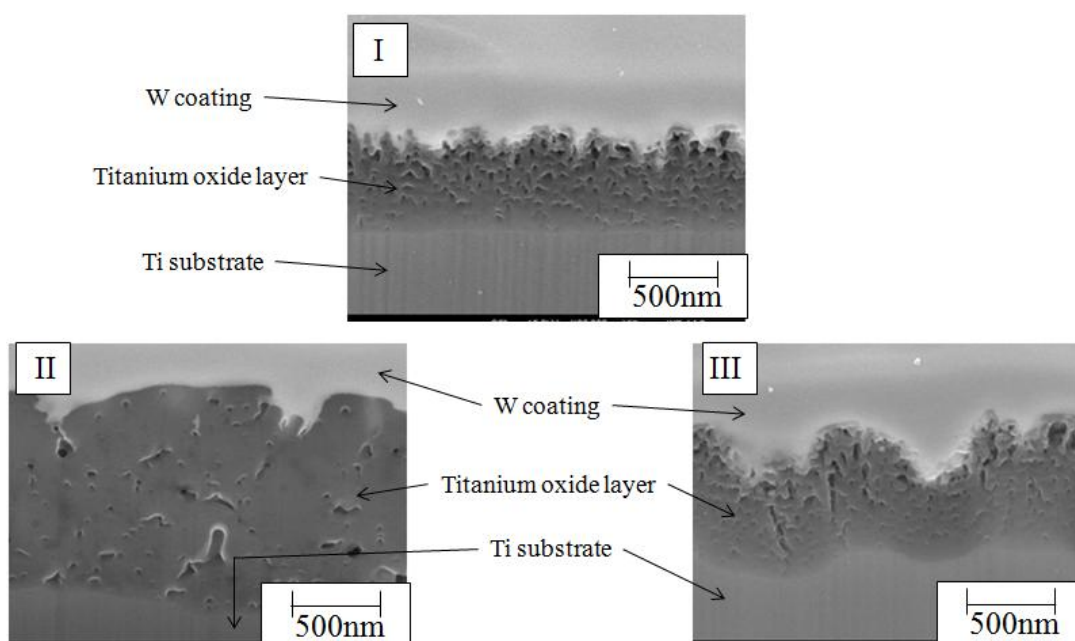


Fig.7-5 Cross section of titanium substrate after pretreatment.

I : Anodized in the solution containing 1.0mol/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.15mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F at 20V for 2 hours.

II: Anodized in the solution containing 0.5 mol/dm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 190 V.

III : Anodized in the solution containing 1.0 mol/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.5 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F at 10V for 2 hours.

細な粒子で構成された触媒層が形成している。すなわち、シュウ酸エッチングの場合には、チタン基板の上に触媒層が形成されることが分かる。次に、それぞれの条件で陽極酸化したチタン基板の断面を Fig.7-5 に示す。すべての陽極酸化したチタン基板断面から、孔を持つ層がチタン基板表面に確認された。既報から、この層は陽極酸化により形成された酸化被膜であり<sup>5~7)</sup>、表面に作製された孔は酸化被膜内部で互いにつながっていることが分かる。酸化被膜中の孔は、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸水溶液中で陽極酸化した場合が最も少なく、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸アンモニウムと  $0.15$  または  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  のフッ化アンモニウム混合水溶液中で陽極酸化すると酸化被膜中の孔の数は多くなった。また、フッ化アンモニウム濃度が大きくなると、酸化被膜中の孔のほかに表面に直径  $1 \mu\text{m}$  程度の凹凸が存在することも判明した。直径のサイズから、この穴は Fig.7-3(IV)に示した表面において観察された穴 a であると考えられる。

陽極酸化によって形成するチタン酸化被膜内部には、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸水溶液に比べて、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  硫酸アンモニウムに  $0.15$ 、 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  のフッ化アンモニウムを加えた混合水溶液の方が、孔径の小さい孔が多く存在しており、酸化被膜表面にも同様の傾向があることが分かった。したがって、フッ化アンモニウムを加えた混合溶液中で陽極酸化することにより、チタン酸化被膜内部に触媒層が形成しやすくなると考えられる。その結果、触媒層とチタン基板とのアンカー効果がより高くなり、電極の寿命が長くなったと考えられる。

この推論を確認するため、陽極酸化したチタン基板を用いて作製した電極の断面を観察し、触媒層のチタン酸化被膜内部への形成状態を観察した。 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸アンモニウムと  $0.15 \text{ mol/dm}^3$  のフッ化アンモニウム水溶液を用いて陽極酸化したチタン基板を用いて作製した電極の断面写真と EDS の結果を Fig.7-6 に示す。電極断面の観察から、この電極は上層(A)、中間層(B)、下層(C)の三つの部位で構成されていることが分かる。Fig.7-4 に示したシュウ酸エッチングしたチタン基板を使用した電極と同様に、陽極酸化したチタン基板を用いて電極を作製した場合も、電極表面に触媒層が形成されていると考えられる。したがって、この電極の構造は上層が触媒層であり、中間層が陽極酸化によって作製された酸化被膜、下層がチタン部であると考えられる。しかし、触媒層を形成する前のチタン基板断面(Fig.5(I))と比較すると、電極断面では陽極酸化によって形成されたチタン酸化被膜中の孔が確認されなかった。触媒層がチタン酸化被膜中の孔中に形成したためであると考え

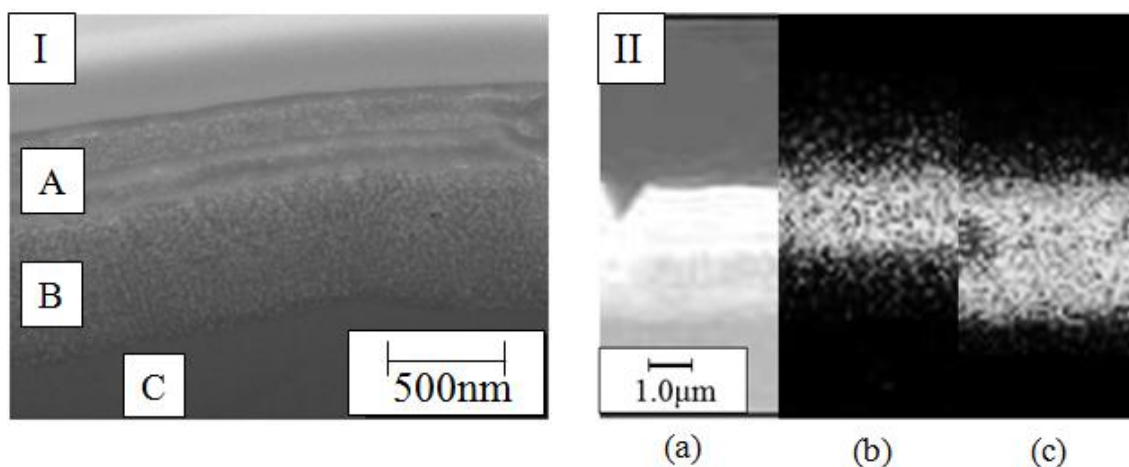


Fig.7-6 Cross section of the electrodes.

I : SEM image for 80/20 = Ir/Ta catalytic layer on titanium substrate anodized in the solution containing  $1.0\text{mol/dm}^3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $0.15\text{mol/dm}^3$   $\text{NH}_4\text{F}$  at 20V for 2 hours.

II : EDS image of Fig.6-(I) (a) SEM image (b) Ta (c) Ir.

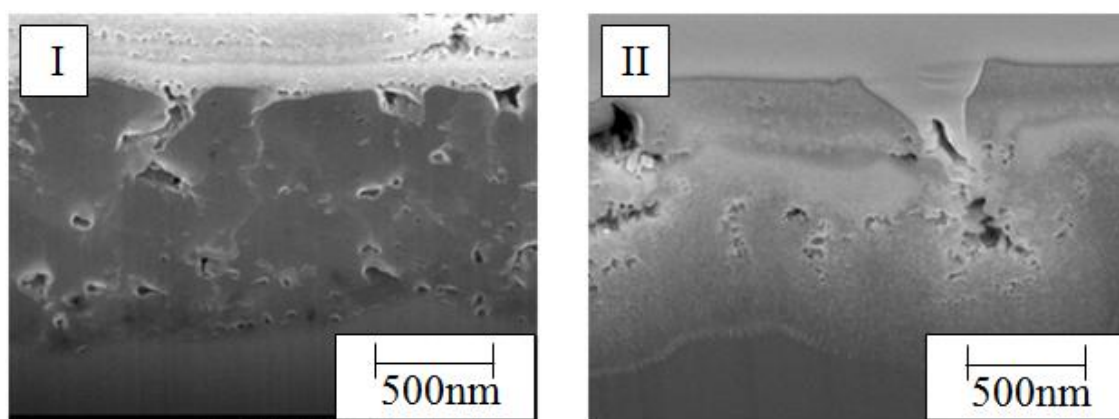


Fig.7-7 Cross section of the electrodes.

I : The electrode of which substrate was anodized at 190 V in the solution containing  $0.5\text{ mol/dm}^3$   $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

II : The electrode of which substrate was anodized in the solution containing  $1.0\text{ mol/dm}^3$   $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $0.5\text{ mmol/dm}^3$   $\text{NH}_4\text{F}$  at 10 V for 2 hours.

えられる。そこで、EDS で電極断面の元素の分布を観察した。その結果、中間層にイリジウムの存在が確認され、陽極酸化したチタン基板上に触媒層を作製すると、チタン酸化被膜中に触媒層が形成することが分かった。 $0.5 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸水溶液または  $1.0 \text{ mol/dm}^3$  硫酸アンモニウムと  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  フッ化アンモニウムの混合水溶液中で陽極酸化したチタン基板を用いて作製した電極の断面を Fig.7-7 に示す。Fig. 7-6 の結果から、これらの電極も上層から触媒層、酸化被膜、チタン部で構成されていることが分かる。陽極酸化に  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸を用いた電極は、チタン酸化被膜中に孔が確認された。この孔は Fig.7-5(II) から触媒層形成前のチタン基板断面にも確認されている。したがって、陽極酸化に  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  の硫酸を用いた場合、触媒層が十分に孔中で形成していないことと判断される。また、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  硫酸アンモニウムと  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  フッ化アンモニウム混合水溶液の場合、チタン酸化被膜中に触媒が充填されているものの、フッ化アンモニウムの濃度が小さい場合に比べて、空隙が確認されたことから触媒の充填率が低いと考えられる。

### 3.4 触媒の構造と電極寿命の関係

前処理としてチタン基板を陽極酸化すると、どの電極でも陽極酸化により作製されたチタン酸化被膜中に触媒層が形成することが分かった。したがって、陽極酸化したチタン基板を用いた場合に電極の耐久性が向上したのは、触媒層を内部に孔を持つチタン酸化被膜中に形成させたことで、触媒のアンカー効果が向上したためであることが分かる。しかし、陽極酸化条件によって電極の耐久性が異なる。陽極酸化に硫酸を用いた場合の電極寿命は、 $1.0 \text{ mol/dm}^3$  硫酸アンモニウムと  $0.15$  または  $0.5 \text{ mol/dm}^3$  フッ化アンモニウムの電極よりも短い。触媒のチタン酸化被膜中への充填を確認すると、硫酸で陽極酸化したチタン基板を用いた場合、触媒を作製した後もチタン酸化被膜中に孔が残っている。一方、硫酸アンモニウムとフッ化アンモニウムを含む電解液で陽極酸化した場合、電極のチタン酸化皮膜には空隙が少ないことから、硫酸の場合に比べて触媒のチタン酸化被膜への充填率が高いことが分かる。したがって、硫酸水溶液で陽極酸化した電極の電極寿命が、硫酸アンモニウムとフッ化アンモニウムの場合に比べ劣るのは、前者のアンカー効果が後者より劣るためであると考えてよい。したがって、陽極酸化の条件によってチタン酸化被膜の構造が異なるため、電極の寿命が異なることが分かった。チタン酸化被膜に多くの小さな孔を持つ

方が、触媒がチタン酸化被膜中に充填しやすくなり、電極の寿命が長くなることが分かった。硫酸水溶液よりも、硫酸アンモニウムとフッ化アンモニウム混合水溶液を用いてチタン基板を陽極酸化した方が、チタン酸化被膜中により多くの小さな孔を作製できる。

また、フッ化アンモニウムの濃度が多いときには、触媒層中に空隙が確認されたものの、電極の耐久性は向上した。フッ化アンモニウムの濃度を多くすると、チタン酸化被膜表面に穴 A が作製される。したがって、フッ化アンモニウム濃度を多くした時に電極寿命が向上したのは、チタン基板表面に形成された穴 A のアンカー効果の影響だと考えた。したがって、陽極酸化によるチタン酸化被膜への触媒の充填に加え、表面への凹凸の作製を組み合わせることで、電極寿命のさらなる向上が可能であることが分かった。フッ化アンモニウムの濃度を多くすると、陽極酸化によって小さな孔と同時に表面に凹凸を作製できることが分かった。

### 3.5 塗布液中への界面活性剤の添加が及ぼす電極寿命への影響

前処理としてチタン基板を陽極酸化することによって、電極の耐久性が向上することが明らかとなった。電極の耐久性が向上したのは、陽極酸化によって作製されたチタン酸化被膜中の孔中に触媒が形成し、アンカー効果が強くなったためである。そこで、孔中の触媒の形成を促進することで、さらに電極の耐久性を向上させることができると考えた。孔中の触媒の形成を促進するために、触媒を作製する際に用いる塗布液中への界面活性剤の添加を試みた。界面活性剤としてドデシル硫酸ナトリウムを用いた。塗布液に界面活性剤を加えた電極の作製方法を Fig.7-8 に示す。界面活性剤を含まない電極（電極 A）は  $105 \pm 20$  時間程度の寿命を示し、界面活性剤を含む電極（電極 B）は  $108 \pm 15$  時間程度の寿命を示した。どちらもおよそ 100 時間程度であり、電極の耐久性はほぼ同じとなった。したがって、界面活性剤の効果はなかった、または界面活性剤によって塗布液の孔中への浸透が促進されたものの、触媒層に悪影響を与えたため、耐久性が向上しなかったと考える。界面活性剤が電極の耐久性に与えた悪影響として、界面活性剤によって触媒層の強度が悪化したと考えられる。そこで、電極断面を観察して、界面活性剤が触媒の構造に与える影響を検討した。

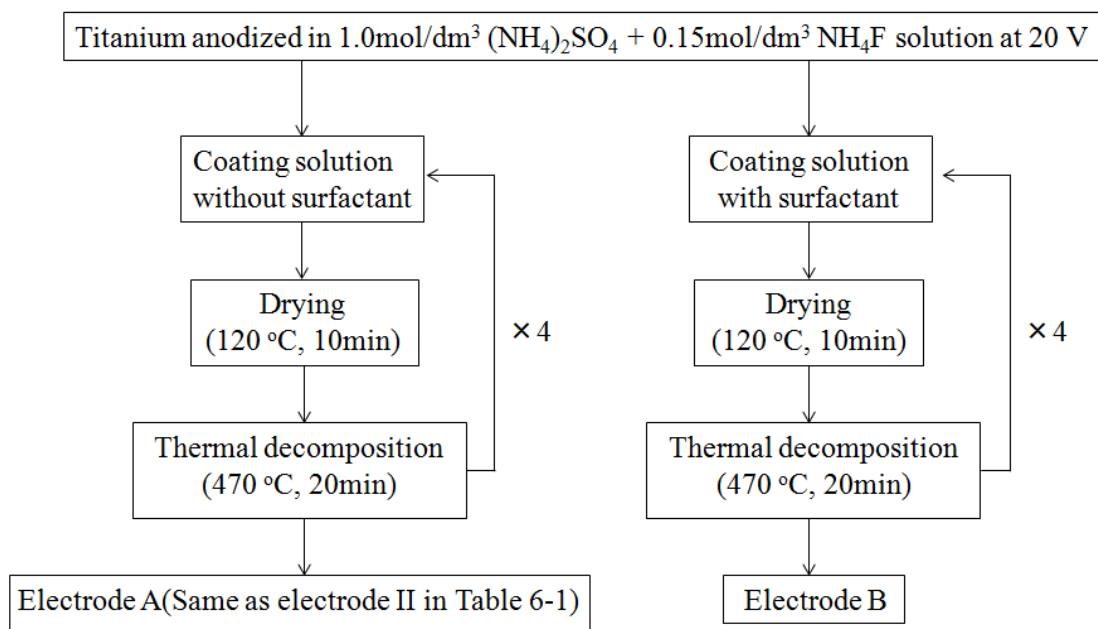


Fig.7-8 Preparation procedure of electrode A and B.

0.1 vol/vol Sodium dodecyl sulfate was added in coating solution as a surfactant.

### 3.6 界面活性剤の添加が及ぼす触媒層の構造への影響

界面活性剤を添加して作製した電極の断面を Fig.7-9 に示す。比較のために、界面活性剤を添加せずに作製した電極の断面も示した。これまでに示したように、どちらの電極も上層から触媒層、チタン酸化被膜、チタン部で構成されており、酸化被膜中に触媒が形成しているのが分かる。しかし、界面活性剤を添加して作製した電極では、添加していない電極に比べ触媒層が厚く、酸化イリジウムの密度が小さくなっていることが分かる。したがって、界面活性剤を塗布液中に添加することにより、触媒層中の酸化イリジウム結晶の密度が小さくなったため、触媒層の強度が弱くなり、電極の耐久性が向上しなかったと考えられる。界面活性剤の添加によって触媒層の密度が小さくなったのは、焼成後にも触媒層中に界面活性剤が残っているためであると考ええる。

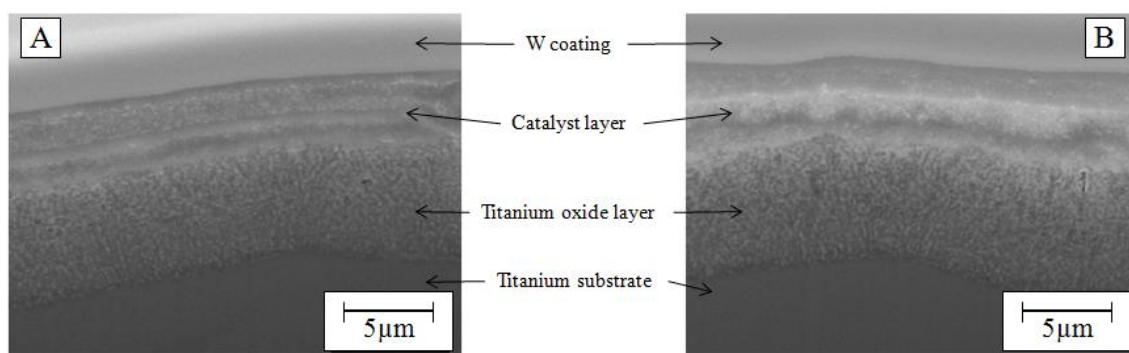


Fig.7.9 SEM image of cross section of the electrode.

Titanium substrate was anodized at 10 V in 1.0 mol/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.15 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F solution for 2 hours.

Electrode A ( Same as electrode II in Table 6-1).

Electrode B : catalyst layer was made by the coating solution containing 0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate.

### 3.7 界面活性剤の添加による電極寿命の悪化の検討

界面活性剤を含む電極は、界面活性剤を含まない電極と同じ耐久性を示した。また、界面活性剤を添加すると、触媒層が厚くなることが分かった。したがって、触媒層の孔中へ



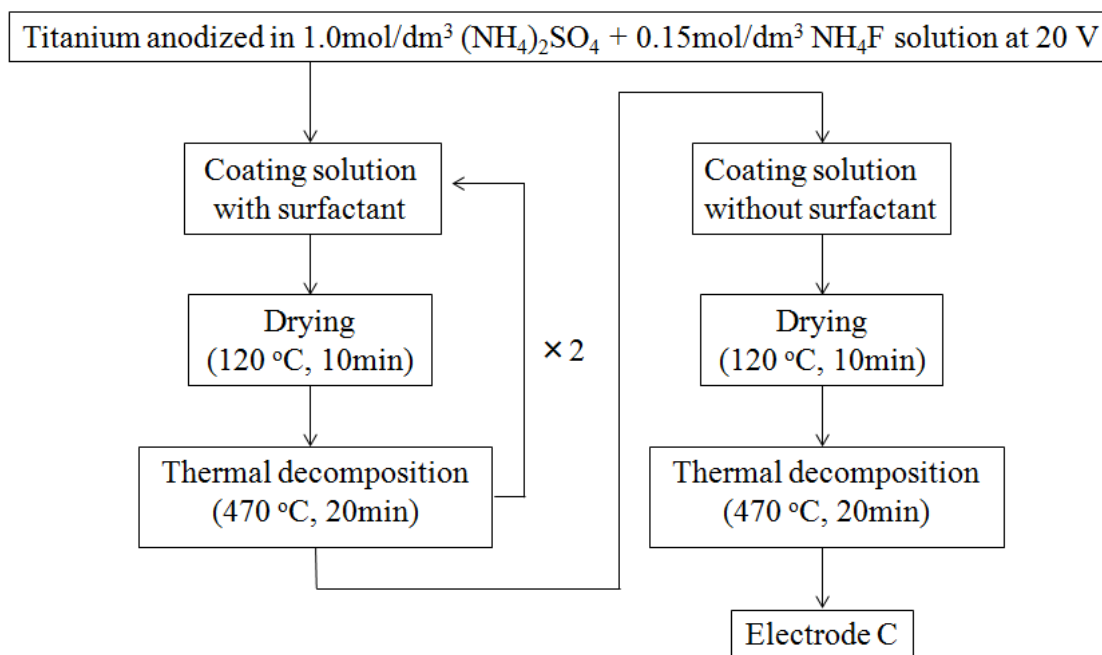


Fig.7-10 Preparation procedure of electrode C.

0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate was added in coating solution as a surfactant.

Table 7-2                      Lifetime of the electrode made by coating solution with surfactant

Electrode type	Average Lifetime( $t_{Ave}$ / h)
Electrode A	$105 \pm 20$
Electrode B	$108 \pm 15$
Electrode C	$173 \pm 20$

PR electrolysis condition :  $i_a=1$  A/cm<sup>2</sup>,  $i_c=-0.2$  A/cm<sup>2</sup>,  $t_a=t_c=600$  s

Titanium substrate was anodized at 20 V in the solution containing 1.0 mol/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.15 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F for 2 hours.

Electrode A : catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate.

Electrode B : catalyst layer was made by coating solution with 0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate.

Electrode C : 1-3 catalyst layer was made by coating solution with 0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate and 4, 5 catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate.

の浸透が促進されたものの、界面活性剤によって触媒層の強度が悪化したため、電極の耐久性が向上しなかったと考えられる。そこで、界面活性剤による電極強度の悪化への影響を検討した。孔中への触媒の浸透の影響ではなく、電極強度のみを検討するために、電極下層の触媒のみに界面活性剤を添加し、上層には界面活性剤を含まない電極(電極 C)を作製した。このようにして作製した電極 C とすべての触媒に界面活性剤を含む電極 B の耐久性を比較することで、チタン酸化被膜への触媒の侵入による効果を同じとし、上層において界面活性剤が与える触媒強度への影響を検討できると考えた。電極 C の作製方法を Fig.7-10 に示す。また、Table 7-2 に電極 C の電極寿命を示す。比較のために、界面活性剤を含まない電極とすべての触媒層に界面活性剤を含む電極の電極寿命も示す。電極 C は  $173 \pm 20$  時間の電極寿命を示し、電極 A, B に比べ電極寿命が約 1.7 倍になった。上層に界面活性剤を含まない電極 C は、すべての触媒層に界面活性剤を含まない電極 A と、すべての触媒層に界面活性剤を含む電極 B よりも高い耐久性を示すことが分かった。すべての触媒層に界面活性剤を含む電極 B と電極 C を比較すると、触媒層の上層において界面活性剤を塗布液に添加することで電極寿命が短くなることが分かる。したがって、界面活性剤は触媒層の強度を悪化させることが明らかとなった。また、界面活性剤を含まない電極 A と電極 C の電極寿命を比べると、下層において界面活性剤を添加することで耐久性が向上することが分かる。したがって、界面活性剤の添加によって触媒の孔中への浸透が促進され、電極の耐久性は向上することが明らかとなった。

電極 A, B, C の電極寿命の結果から、界面活性剤はチタン酸化被膜中の孔への触媒の形成を促進して、電極の耐久性を向上させる一方で、触媒層の酸化イリジウムの密度を小さくさせ、電極の耐久性を悪化させることが明らかとなった。

### 3.8 触媒層中の界面活性剤の除去

界面活性剤の添加は、電極の強度を悪化させるため電極の耐久性を悪化させる一方で、触媒層が孔中で形成することにより電極の耐久性は向上もする。そのため、触媒層上層部を作製する際には界面活性剤を含まない塗布液を用いた方が良いことが分かる。しかし、下層部において、界面活性剤を含む塗布液を塗布してチタン酸化被膜中に触媒を浸透させた後に、界面活性剤を除去することで、下層において浸透させた触媒層の強度の悪化を防

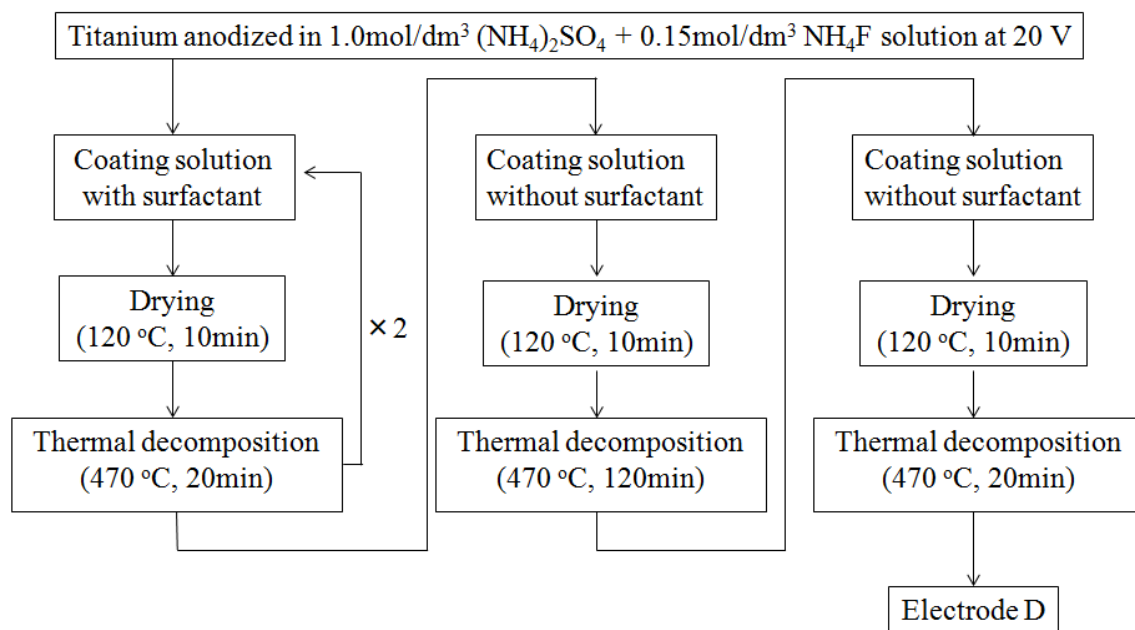


Fig.7-11 Preparation procedure of electrode D.

0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate was added in coating solution as a surfactant.

Table 7-3 Lifetime of the electrode made by the coating solution with surfactant.

Electrode type	Average Lifetime( $t_{Ave}$ / h)
Electrode A	$105 \pm 20$
Electrode B	$108 \pm 15$
Electrode C	$173 \pm 20$
Electrode D	$296 \pm 30$

PR electrolysis condition :  $i_a=1 \text{ A/cm}^2$ ,  $i_c=-0.2 \text{ A/cm}^2$ ,  $t_a=t_c=600 \text{ s}$ .

Titanium substrate was anodized at 20 V in the solution containing  $1.0 \text{ mol/dm}^3 (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  and  $0.15 \text{ mol/dm}^3 \text{ NH}_4\text{F}$  for 2 hours.

Electrode A : catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate.

Electrode B : catalyst layer was made by coating solution with 0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate.

Electrode C : 1-3 catalyst layer was made by coating solution with 0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate and 4, 5 catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate.

Electrode D : 1-3 catalyst layer was made by coating solution with 0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate, 4 catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate sintering for 120 min and 5 catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate.

止できるため、さらに耐久性が向上させることができると考えられる。焼成後にも界面活性剤が触媒層中に残っているため、触媒層の強度が悪化すると考えた。そこで、下層に含まれる界面活性剤を除去する方法として、長時間の焼成が有効であると考えた。その電極(電極 D)の作製方法を Fig. 7-11 に、耐久性を Table 7-3 に示す。電極 D は  $296 \pm 30$  時間を示し、電極 C に比べて約 2 倍電極寿命が長くなった。下層を焼成する時間を長くすることで電極の耐久性が向上したことが明らかとなった。したがって、下層の長時間の焼成は電極の耐久性の向上に有効であることが明らかとなった。

長時間の触媒の焼成によって電極寿命が向上したのは、下層の界面活性剤が除去できたためであると考えられる。そこで、界面活性剤の除去を確認するために、電極断面を観察して触媒層の厚さを確認した。下層に界面活性剤を含む電極と、界面活性剤入りの下層を長時間焼成した電極の断面を Fig.7-12 に示す。長時間焼成しない場合、チタン酸化被膜上に形成された触媒層の下層部が厚いことが分かる。これは、すべての触媒層に界面活性剤を含む電極と同じである。一方、長時間焼成した場合、下層に界面活性剤を含む電極と比べて、チタン酸化被膜上に形成された触媒層の下層部が薄いことが分かる。したがって、チタン酸化被膜上に形成された触媒層の厚さの比較から、長時間焼成することで、下層が含む界面活性剤が除去できたことが分かった。以上の結果から、電極 D では長時間の焼成によって触媒層から界面活性剤が除去されたため、下層の耐久性も向上し、電極の耐久性がさらに向上したことが明らかとなった。

#### 第四章 結言

陽極酸化したチタン板を電極の基板に使用することで、電極の耐久性が向上した。触媒が陽極酸化でチタン基板表面に作製したチタン酸化被膜中の孔中に形成され、触媒がチタン基板から脱落しにくくなったためであると考えられる。また、チタン酸化被膜中の孔が多いほど、電極の耐久性が向上した。さらに、チタン酸化被膜表面に凹凸を作製すると、電極の耐久性が向上する。

界面活性剤を塗布液中に添加することで電極の耐久性が向上した。ただし、焼成時に界面活性剤の除去が必要であり、今回、界面活性剤の除去方法として長時間の焼成が有効であった。

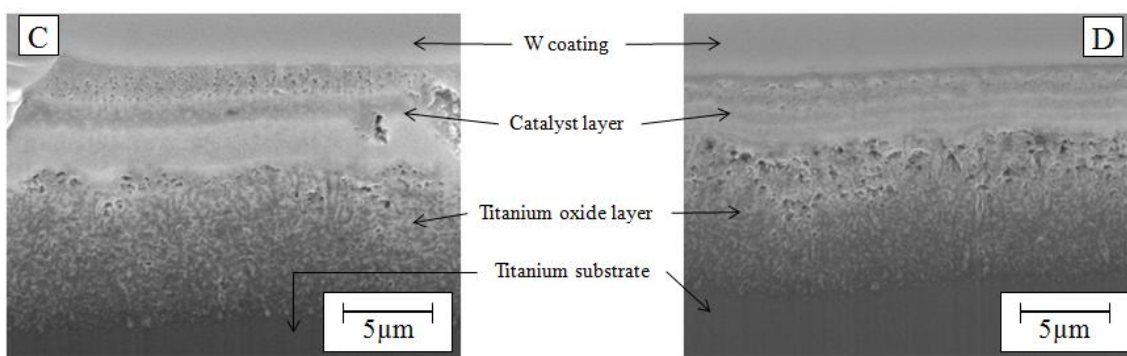


Fig.7-12 SEM image of cross section of the electrode.

Titanium substrate was anodized at 20 V in the solution containing 1.0 mol/dm<sup>3</sup> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and 0.15 mol/dm<sup>3</sup> NH<sub>4</sub>F for 2 hours.

Electrode C : 1-3 catalyst layer was made by coating solution with 0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate and 4, 5 catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate.

Electrode D : 1-3 catalyst layer was made by coating solution with 0.1 vol/vol sodium dodecyl sulfate, 4 catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate sintering for 120 min and 5 catalyst layer was made by coating solution without sodium dodecyl sulfate.

## 参考文献

- 1) 音川隆一, 盛満正嗣, 松永守央, 日本化学誌, **5**, 299(2000).
- 2) 音川隆一, 曾田剛一, 清水宏勝, 池田俊幸, 盛満正嗣, 松永守央, 鉄と鋼, **84**, 785(1998).
- 3) M. Morimitsu, H. Meg, T. Kume, M. Matsunaga, R. Otagawa, Denki Kagaku, **65**, 1110(1997).
- 4) 孟 惠民, 盛満正嗣, 松永守央, 表面技術, **49**, 1127(1998).
- 5) (社)表面技術協会, 表面技術便覧, 581 (1998).
- 6) Hiroaki Tsuchiya, Jan M. Macak, Andrei Ghicov, Arlindo S. Rader, Luciano Taveira, Patrik Schmuki, Corrosion Science, **49** (2007) 203-210.
- 7) Steffen Berger, Sergiu P. Albu, Felix Schmidt-Stein, Helga Hildebrand, Patrik Schmuki, John S. Hammond, Dennis F. Paul, Stefan Reichlmaier, Surface Science, **605** (2011) 157-160.



## 第八章 総括

本研究では、電気亜鉛、スズめっきラインで発生する陰極化による酸化イリジウム系不溶性アノードの触媒の劣化機構を解明するとともに、高耐久性を有するアノードを開発するための指針を確立することを目的とした。特に、酸素発生用不溶性アノードにおいて、電気亜鉛、スズめっきラインで不溶性アノード表面に作製された触媒は、陰極化によって従来のアノード電解のときよりも消耗が激しいことを課題として取り上げた。

第一章では、本研究の背景として電気めっきライン用アノードに要求される性能について述べるとともに、酸素発生用不溶性アノードについて、これまでの開発状況とその問題点を総括した。また、電気亜鉛、スズめっき用電解液における酸化イリジウム系不溶性アノードの陰極化による触媒の劣化と、電極の耐久性の向上に関する研究に着手するにいたった経緯をまとめ、本研究の目的と方針について論じた。

第二章では、PR 電解とアノード電解での電極の劣化を比較した。アノード電解では、電極劣化の過程から、電極表面に残った触媒は電解前と変わらず、触媒層が剥離した個所ではチタン基板が観察されたことから、触媒が触媒層－チタン基板界面から脱落することが分かった。一方、PR 電解では、電極表面の様子が電解時間とともに変わっていくことから、触媒層が電極表面から消耗していくことが明らかとなった。したがって、PR 電解での電極の劣化は、アノード電解での電極の劣化メカニズムとは異なることが明らかとなった。PR 電解では、アノード電解とは異なり、アノード電解とカソード電解を繰り返すことから、PR 電解での触媒の消耗の原因は、カソード電解であると考えた。

第三章では、カソード電解による触媒の消耗について研究した。カソード電解で電解した電極表面は、PR 電解ほど変化はしないことから、カソード電解のみでは触媒は著しく消耗しないことが分かった。また、カソード電解ではアノード電解に比べ、電極表面は変化しやすいことが明らかとなった。そこで、カソード電解における触媒の消耗の原因となる反応を調べた。まず、カソード電解時に起こりうる還元反応を調べた結果、イリジウムの還元反応と、水素イオンの吸着反応、水素発生反応があることが分かった。定電位電解によってそれぞれの反応をさせた電極表面を観察した結果、カソード電解における触媒の消耗の原因となる反応は、水素発生による気泡の発生であることが明らかとなった。

第三章から、カソード電解のみでは PR 電解ほど触媒は消耗しないことが明らかとなった。そこで、第四章では、アノード電解とカソード電解で構成される電解パターンが及ぼす触媒の消耗への影響について研究した。アノード電解後にカソード電解またはカソード電解後にアノード電解した結果、カソード電解後にアノード電解した電極では、触媒が著しく脱落することが明らかとなった。そこで、カソード電解、アノード電解における触媒の消耗の原因となる反応を調べた。まず、第三章と同様にカソード電解として定電位電解した後、アノード電荷した結果、水素発生後にアノード電解した電極が高いアノード電位を示したことから、陰極化による触媒の消耗の原因となるカソード反応は水素発生であることが明らかとなった。次に、アノード電解時に起こりうる反応を調べると、水素の脱着反応、イリジウムの酸化反応、酸素発生反応があることが分かった。カソード電解後、アノード電解として定電位電解すると、カソード電解後に酸素発生した電極が高いアノード電位を示したことから、陰極化による触媒の消耗の原因となるアノード反応は酸素発生であることが明らかとなった。

第五章では、カソード電流密度が大きいときの、陰極化による触媒の消耗について研究した。カソード電流密度が大きいとき、触媒層が電極表面に残ったまま、電極は高いアノード電位を示すことが明らかとなった。残った触媒層を観察すると、触媒層表面に多数の孔が観察された。この結果から、電極表面に残った触媒は酸素発生に対する活性を失い、触媒層内部から酸素が発生することで表面の触媒層が脱落したため、触媒層に孔が形成されることが分かった。さらに、電解時の電解液を変えることで、電解時の環境が与える触媒の消耗への影響について調査した。まず、アノード電解での条件を検討した。アノード電解時に用いる電解として塩化ナトリウム水溶液を用いると、電極は高いアノード電位を示さないことから、アノード電解時に塩素発生しても触媒は劣化しないことが分かった。さらに、過酸化水素を添加した電解液でアノード電解しても、電極は高いアノード電位を示さないことから、アノード電解として、貴な電位での酸素発生が原因であることが明らかとなった。次に、カソード電解での条件を検討した。カソード電解に支持電解質を含まない硫酸水溶液を用いると、アノード電解時には高いアノード電位を示さないことが分かった。したがって、カソード電解時の水素発生の際にナトリウムイオンが触媒に作用することが明らかとなった。以上の結果から、カソード電解時の水素発生の際に酸化イリジウ

ムにナトリウムイオンが作用し、アノード電解時に貴な電位で酸素発生することで、酸化イリジウムから酸素発生に対する活性が失われることが明らかとなった。このことから、酸化イリジウムの状態がカソード電解、アノード電解によって変化していると考えた。

そこで、第六章では電解による酸化イリジウムの変化をサイクリックボルタンメトリ (CV) によって解析した。各電解後の CV から、カソード電解によって、イリジウムの酸化状態を示すピーク電流がなくなることが分かった。また、カソード電流密度が大きいとき、カソード電解後にアノード電解すると CV の波形が電解前、カソード電解後から大きく変わることが分かった。したがって、酸化イリジウム触媒が酸素発生に対する活性を失うのは、酸化イリジウムの状態が変わるためであることが明らかとなった。

第七章では、陰極化に強い電極を開発するために、チタン基板の前処理として陽極酸化を試みた。陽極酸化したチタン基板を用いると、電極の耐久性は向上した。これは、陽極酸化によって作製されたチタン酸化被膜中に、触媒層が作製されたためである。特に、チタン酸化被膜に多数の小さい孔が作製されることで、電極の耐久性が向上することが分かった。これは、チタン酸化被膜中への触媒層の作製が促進され、触媒層とチタン基板との密着性が向上したためである。さらに、チタン基板表面に大きな孔が形成されることで、触媒層とチタン基板との密着性がアンカー効果の向上によって、電極の耐久性が向上することが明らかとなった。さらに、触媒を作製する際に用いる塗布液へ界面活性剤を添加することで、陽極酸化によって作製されるチタン酸化被膜への触媒の作製を促し、電極の耐久性を向上させることを試みた。しかし、界面活性剤は触媒層を膨張させ、電極の耐久性が悪化することが明らかとなった。そのため、塗布液を陽極酸化したチタン基板の表面に塗布した後、界面活性剤を除去する必要がある。界面活性剤を除去するためには、触媒層を長時間焼成することが有効であることが明らかとなった。

## 謝辞

本論文は、九州工業大学学長 松永守央先生のご指導のもとに行った研究結果をまとめたものである。さらに、本論文の作製、執筆にあたり多大な御教授、御鞭撻を賜りました。ここに深く感謝いたします。

本研究の遂行ならびに本論文の作製にあたり、九州工業大学大学院物質工学専攻教授 清水陽一教授と高瀬聡子助教授には終始懇切丁寧なご指導、御助言をいただきました。ここに厚く感謝致します。

九州工業大学大学院先端機能システム専攻教授 小森望充先生、鈴木芳文先生、準教授 高原良博先生には本論文の作成にあたり有益な御助言をいただきました。ここに厚く御礼申し上げます。

ダイソーエンジニアリング株式会社 長瀬 学様には、本研究に御支援いただきました。ここに厚く御礼申し上げます。